



①⑨ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 196 26 003 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
G 03 F 7/039
G 03 F 7/16

②① Aktenzeichen: 196 26 003.5
②② Anmeldetag: 28. 6. 96
④③ Offenlegungstag: 2. 1. 97

DE 196 26 003 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
28.06.95 JP 7-162287 14.07.95 JP 7-178717
30.11.95 JP 7-312722 07.03.96 JP 8-50264

⑦① Anmelder:
Fujitsu Ltd., Kawasaki, Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:
W. Seeger und Kollegen, 81369 München

⑦② Erfinder:
Nozaki, Koji, Kawasaki, Kanagawa, JP; Yano, Ei,
Kawasaki, Kanagawa, JP; Watanabe, Keiji,
Kawasaki, Kanagawa, JP; Namiki, Takahisa,
Kawasaki, Kanagawa, JP; Igarashi, Miwa, Kawasaki,
Kanagawa, JP; Kuramitsu, Yoko, Kawasaki,
Kanagawa, JP; Takechi, Satoshi, Kawasaki,
Kanagawa, JP; Kotachi, Akiko, Kawasaki,
Kanagawa, JP; Takahashi, Makoto, Kawasaki,
Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzungen und Verfahren zur Herstellung von Resist-Mustern

⑤⑦ Es ist eine alkali-entwickelbare, chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung beschrieben, die eine alkali-unlösliche, einen Film bildende Verbindung umfaßt, die eine strukturelle Einheit aufweist, die eine geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, wobei in der Einheit ein schützender Anteil der genannten geschützten alkali-löslichen Gruppe bei Einwirkung einer Säure abgespalten wird, die aus einem Photosäure-Generator erzeugt wird, der in Kombination mit der Verbindung verwendet wird, wodurch ein schützender Anteil aus der alkali-löslichen Gruppe freigesetzt wird und die Verbindung in eine alkali-lösliche umgewandelt wird, und einen Photosäure-Generator aufweist, der bei Belichtung mit einer ein Muster erzeugenden Strahlung zerlegt werden kann, um dadurch eine Säure zu erzeugen, die ein Abspalten des schützenden Anteiles bewirken kann. Die Resist-Zusammensetzung ist speziell geeignet für eine Excimer-Laser-Lithographie unter Verwendung eines alkalischen Entwicklers und die hergestellten Resist-Muster besitzen eine hohe Empfindlichkeit und einen ausgezeichneten Widerstand gegen ein Trockenätzen ohne ein Aufquellen.

DE 196 26 003 A 1

Die f l g n d n Angaben sind d n vom Anmelder eingereichten Unterlag n entnomm n

BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 001/1075

106/25

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

5

1. Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung und ein Verfahren zur Ausbildung von Resist-Mustern unter Verwendung derselben. Spezieller betrifft die Erfindung gemäß einem Aspekt eine Resist-Zusammensetzung, die irgendeiner Musterausstrahlung ausgesetzt werden kann, die eine relativ kurze Wellenlänge aufweist, wie beispielsweise Excimer-Laserlicht und eine alkalische Lösung als einen Entwickler verwenden kann. Die chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist imstande, feine positiv arbeitende Resist-Muster ohne Verdickung zu erzeugen. Ferner können die so erzeugten Resist-Muster eine praktisch verwendbare Empfindlichkeit aufweisen und auch einen ausgezeichneten Widerstand gegenüber einem Trockenätzvorgang. Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Resist-Zusammensetzung, die eine höhere Auflösung, höhere Empfindlichkeit und einen ausgezeichneten Widerstand gegenüber einem Trockenätzvorgang bietet und auch effektiv eine Rißbildung in den resultierenden Resist-Mustern vermeiden kann und auch ein Abschälen der Muster von dem Substrat vermeiden kann. Demzufolge kann die vorliegende Erfindung in vorteilhafter Weise bei der Herstellung von Halbleitervorrichtungen, wie beispielsweise integrierten Halbleiterschaltungen, wie beispielsweise LSIs, VLSIs, ULSIs und anderen Vorrichtungen, bei denen ein lithographischer Prozeß zur Anwendung gelangt, verwendet werden.

2. Beschreibung des verwandten Standes der Technik

Kürzlich wurde bei der Produktion von integrierten Halbleiterschaltungen der Integrationsgrad derselben merklich erhöht und demzufolge wurden LSIs und VLSIs in einem kommerziellen Maßstab erzeugt. Die minimale Leitungsbreite der Schaltkreismuster bei diesen Vorrichtungen nähert sich der Größenordnung von unter einem halben Mikron oder einem viertel Mikron. Mit anderen Worten ist es bei der Produktion dieser hochqualitativen Vorrichtungen erforderlich, eine planmäßig feine Herstellungstechnologie zu schaffen.

Um auf dem Gebiet der Lithographie die oben erläuterten Anforderungen zu erfüllen, wurde ein Versuch vorgeschlagen, bei dem Ultraviolettstrahlung (UV) als eine Belichtungsquelle zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben wurde, und zwar in den entfernten oder tiefen Ultraviolettbereich zusammen mit einer Suche nach neuen Belichtungsvorrichtungen, die mit einer Lichtquelle ausgestattet sind, welche eine Strahlung mit derart kurzer Wellenlänge in dem tiefen Ultraviolettbereich emittieren kann.

Gegenwärtig wurde bei der Lithographie ein Kryptonfluorid (KrF) Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm als Belichtungsquelle verwendet und wurde als neue Belichtungstechnologie vorgeschlagen und es entstand ebenso ein Zwang, neue Resist-Materialien zu entdecken, die für eine Belichtung mit der Strahlung mit solch kurzer Wellenlänge geeignet sind und die stabil eine hohe Empfindlichkeit und eine hohe Auflösung zeigen. Ein chemisches Verstärkungssystem und ein Resist-Material basierend auf diesem System, das heißt eine chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung, wurde von Ito et al. der IBM Corp. offenbart, und zwar insofern, daß diese für die KrF-Lithographie geeignet ist (siehe Bewegung M. M. Frechet et al., Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982); H. Ito et al., Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1983); H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, ausgegeben von T. Davidson, ACS 11 (1984); und das US-Patent Nr. 4,491,628). Wie unter Hinweis auf diese Artikel einfach verstanden werden kann, besteht das Grundkonzept der chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung, die von Ito et al. entwickelt wurde, darin, daß zuerst eine katalytische Reaktion in der Beschichtung aus der Resist-Zusammensetzung induziert wird, wodurch eine offensichtliche Quantenausbeute auf einen Wert erhöht wird, der ausreichend ist, um die Empfindlichkeit der Resist-Zusammensetzung stark zu erhöhen.

Das oben erläuterte Konzept der chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung soll weiter unter Hinweis auf ein typisches Beispiel der gut bekannten chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzungen geklärt werden, die umfangreich durch Forschungen auf dem Gebiet der Resist-Chemie studiert wurden, nämlich die chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung, die aufweist t-Butoxycarbonylpolyvinylphenol (t-BOCPVP) und einen Photosäure-Generator (PAG), der die Fähigkeit hat, eine Säure freizusetzen nach der Einwirkung einer Belichtungsstrahlung. Nachdem diese auf das Substrat aufgeschichtet wurde, wird die Resist-Zusammensetzung der Belichtungsstrahlung ausgesetzt und als ein Ergebnis dieser Belichtung wird eine Säure aus dem PAG freigesetzt. Dann wird die belichtete Resist-Zusammensetzung oder -Beschichtung einer Nachbelichtungs-Ofentrocknung (PEB) unterzogen. Als Ergebnis dieser Ofentrocknung wird in den belichteten Bereichen der Resist-Beschichtung eine t-BOC-Gruppe von t-BOCPVP abgespalten, um Isobuten und Kohlenstoffdioxid zu erzeugen. Ferner kann eine Proton-Säure, die gleichzeitig während der Abspaltung der t-BOC-Gruppe erzeugt wird, als ein Katalysator bei der oben erwähnten Abspaltungsreaktion wirken, was daher wie eine Kettenreaktion abläuft, so daß die Polaritäten der belichteten Bereiche stark variiert werden. Wenn in dieser Resist-Zusammensetzung ein geeigneter Entwickler, der kompatibel mit einer derart großen Variation der Polarität in den belichteten Bereichen ist, ausgewählt wird, können zufriedenstellende Resist-Muster in einfacher Weise erzeugt werden.

Jedoch sind die herkömmlichen chemisch verstärkten Resist-Materialien, welche die oben erläuterte T-BOCPVP-gestützte Resist-Zusammensetzung haben, mit einem Problem dahingehend behaftet, daß aufgrund der eingeschränkten chemischen Struktur des Harzes, welches als eine Grundkomponente desselben verwendet wird, diese nicht vollständig die Anforderungen hinsichtlich Empfindlichkeit, Transparenz gegenüber der Belich-

tungsstrahlung, Stabilität beim Lagern, Einfachheit in der Beschaffung, Auflösung und ähnliches befriedigen können. Unter den möglichen Einschränkungen der chemischen Struktur des Resist-Harzes besteht die wichtigste Einschränkung aus der Einschränkung auf eine schützende Gruppe, die an das Harz angehängt ist, die jedoch imstande ist, sich davon abzuspalten, und zwar nach der Ofentrocknung des belichteten Harzes bei Vorhandensein eines Photosäure-Generators. In dem den Film bildenden Harz, in welchem eine Seitenkette der monomeren Einheit des Harzes einen Carbonsäureester enthält, der daran angehängt ist als chemische Verstärkungskomponente, enthalten die Schutzgruppen, die als geeignet für die Carboxylgruppe des Esters erkannt wurden, nämlich lediglich eine t-Butylgruppe, 1,1-Dimethylbenzylgruppe, Tetrahydropyranylgruppe, 3-Oxocyclohexylgruppe und Isobornylgruppe. Diese Schutzgruppen sind ungeeignet und es ist daher wünschenswert, eine neue Schutzgruppe zu schaffen, die effektiver in den chemisch verstärkten Resist-Materialien verwendet werden kann als die oben erwähnten Schutzgruppen.

Zusätzlich zu der Verbesserung der Schutzgruppe, die in das Resist-Harz eingeführt wird, ist die herkömmliche feine Fabrikationstechnologie mit Problemen behaftet, und zwar hinsichtlich einiger Fehler in den resultierenden Resist-Mustern, wobei diese Fehler im folgenden beschrieben werden sollen.

Bei der Verwendung der feinen Fabrikationstechnologie können feine Resist-Muster allgemein dadurch hergestellt werden, indem auf ein Substrat mit einer Oberfläche eine Schicht oder Beschichtung aufgebracht wird, die herzustellen ist, wie beispielsweise eine Schicht, die selektiv geätzt wird, mit einem Resist-Material und wobei die Resist-Beschichtung mit einer ein Muster ausbildenden Strahlung belichtet wird, um dadurch ein latentes Bild entsprechend einem Muster der Strahlung zu erzeugen. Das latente Bild der Resist-Beschichtung wird dann mit einem geeigneten Entwickler entwickelt. Es wird somit ein gewünschtes Resist-Muster erhalten. Das Resist-Muster kann effektiv als eine Maskiereinrichtung bei dem nachfolgenden Ätzprozeß verwendet werden, um selektiv die darunterliegende Schicht zu ätzen. Die genannte ein Muster erzeugende Strahlung umfaßt im allgemeinen eine Ultraviolettstrahlung, wie beispielsweise die g-Linie (Wellenlänge von 436 nm) und die i-Linie (Wellenlänge von 365 nm), enthält jedoch, wie in den obigen Abschnitten kurz erwähnt wurde, auch andere Strahlungen mit kürzeren Wellenlängen, wie beispielsweise die tiefe Ultraviolettstrahlung, Vakuum-Ultraviolettstrahlung, einen Elektronenstrahl (EB), Röntgenstrahlen und andere als auch den Excimer-Laser, wie beispielsweise den KrF-Laser, mit der Wellenlänge von 248 nm und den ArF-Laser mit der Wellenlänge von 193 nm. Es sei darauf hingewiesen, daß der Ausdruck "Strahlung", der hier verwendet ist, alle oben erwähnten Strahlungen umfaßt.

Bei der Ausbildung der Resist-Muster im Sub-Mikronbereich unter Verwendung einer musterausbildenden Strahlung mit Strahlen im Bereich des fernen Ultraviolettbereiches oder Vakuum-Ultraviolettbereiches, ist es erforderlich, spezifische Resist-Materialien zu verwenden, die eine ausgezeichnete Transparenz gegenüber der musterausbildenden Strahlung haben und auch einen hohen Widerstand gegenüber einem Trockenätzvorgang haben. Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben dies intensiv studiert und herausgefunden, daß der genannte Bedarf durch das strahlungssensitive Material befriedigt wird, welches ein Polymer oder Copolymer von Acrylsäureester oder α -substituiertes Acrylsäureester aufweist, in welchem der Esterabschnitt ein Adamantyl-Gerüst enthält (siehe die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 4-39665). In ähnlicher Weise haben die Erfinder das chemisch verstärkte strahlungsempfindliche Material herausgefunden, welches ein Polymer oder Copolymer von Acrylsäureester oder α -substituiertem Acrylsäureester aufweist, in welchem der Esterabschnitt ein Norbornan-Gerüst enthält (siehe die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-257284).

Überraschenderweise zeigen die chemisch verstärkten Resist-Materialien, die von den Erfindern vorgeschlagen werden, einen ausgezeichneten Widerstand gegenüber einem Trockenätzvorgang zusätzlich zu einer höheren Transparenz gegenüber der Strahlung von einer großen Vielfalt von Lichtquellen, speziell Excimer-Laserlicht mit einer Wellenlänge in dem fernen Ultraviolettbereich und Vakuum-Ultraviolettbereich. Jedoch sind diese Resist-Materialien noch mit Nachteilen behaftet hinsichtlich der Schwierigkeit, stabile Musterausbildungseigenschaften zu erhalten. Beispielsweise neigen die Resist-Materialien abhängig von den Bedingungen, denen die Materialien ausgesetzt werden, wie beispielsweise dann, wenn sie in einer relativ großen Dicke aufgeschichtet werden oder das belichtete Resist-Schichtmaterial mit einem Entwickler mit hoher Lösbarkeit entwickelt wird, dazu Risse oder Brüche in den Resist-Mustern zu verursachen oder neigen dazu, daß sich die Muster von der darunterliegenden Schicht abtrennt oder abschält. Die exakte Ursache, warum derartige fehlerhafte Resist-Muster erzeugt werden, ist unbekannt, jedoch haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung aufgrund ihrer Erfahrung festgestellt, daß, da der acrylische Kohlenwasserstoffanteil in dem Gerüst des Widerstandsmaterial eine starke hydrophobe Eigenschaft und Steifigkeit hat, die auf die Resist-Beschichtung während der Entwicklung aufgebrachte Spannung erhöht wird.

Ferner sind aufgrund des Vorhandenseins des alizyklischen Kohlenwasserstoffanteils darin die oben erwähnten chemisch verstärkten Resist-Materialien mit dem Nachteil behaftet, daß herkömmliche alkalische Entwickler in dem Entwicklungsprozeß nicht verwendet werden können. Es sei nämlich darauf hingewiesen, daß aufgrund der starken hydrophoben Natur des alizyklischen Kohlenwasserstoffanteils die Resist-Materialien, die den alizyklischen Anteil enthalten, nicht in ausreichender Weise in den alkalischen Entwicklern aufgelöst werden können. Es sei jedoch erwähnt, daß die Erfinder herausgefunden haben, daß das oben erwähnte Problem hinsichtlich der alkalischen Entwickler gelöst werden kann, wenn die Ausbildung der Resist-Muster dadurch realisiert wird, indem ein Resist-Material verwendet wird, welches ein Polymer oder Copolymer enthält, das eine sich wiederholende Einheit besitzt, die eine schützende alkalilösliche Gruppe enthält, die eine schützende Gruppe freisetzen kann, und zwar nach dem Freisetzen einer Säure, wodurch dann das Polymer oder Copolymer alkalilöslich wird und indem man eine Photosäure-Generator verwendet, der eine Säure nach der Belichtung mit der Strahlung erzeugen kann und indem man die belichtete Resist-Beschichtung mit einem Entwickler entwickelt, der eine wäßrige Lösung oder alkoholische Lösung der spezifizierten Ammonium-Zusammensetzung

zung oder Morpholin-Zusammensetzung enthält (siehe die japanische Patentanmeldung Nr. 7-23053, eingereicht am 10. Februar 1995).

Weiter bestehen andere Probleme bei den oben erwähnten chemisch verstärkten Resist-Materialien darin, daß aufgrund deren schlechter Adhäsion zu der darunterliegenden Schicht oder der zu ätzenden Beschichtung, sich das Resist-Beschichtungsmaterial von dem Substrat während der Entwicklung ablösen kann, und daß dann, wenn die musterbildende Belichtung der Resist-Beschichtung über eine Belichtungsmaske durchgeführt wird, die so ausgelegt ist, um ein Durchdringen der musterbildenden Strahlen entsprechend dem zu druckenden Schaltungsmuster zu verhindern, die resultierenden Resist-Muster eine erweiterte Konfiguration haben, die größer ist als diejenige der verwendeten Belichtungsmaske. Es ist daher wünschenswert, ein Resist-Material zu schaffen, welches die Fähigkeit hat, exakt und genau die feinen Muster der verwendeten Belichtungsmaske zu reproduzieren.

Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung richtet sich darauf, all die oben erläuterten Probleme bei den chemisch verstärkten Resist-Materialien nach dem Stand der Technik zu lösen und, um dieses Ziel zu erreichen, haben die Erfinder einen Versuch ausgewählt, um das Resist-Material selbst zu verbessern, wobei kein anderer Versuch unternommen wurde, um einen Entwickler, der in dem Resist-Prozeß verwendet wird, zu verbessern.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine neuartige chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung anzugeben, welche die Verwendung einer herkömmlichen alkalischen Lösung ermöglicht, speziell einer wäßrigen alkalischen Lösung als einen Entwickler, und die feine Muster ohne Verdickung mit einer praktisch nützlichen Empfindlichkeit erzeugen kann.

Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine neuartige chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung anzugeben, die in der Lithographie verwendet werden kann, wobei Belichtungslicht in dem tiefen ultravioletten Bereich verwendet werden kann, beispielsweise KrF-Excimer-Laserlicht und ähnliches, und die Resist-Muster mit einem ausgezeichneten Widerstand gegenüber einem Trockenätzvorgang erzeugen kann.

Ein noch weiteres anderes Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine neuartige chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung anzugeben, welche die Differenz in der Polarität zwischen belichteten Bereichen und nicht-belichteten Bereichen erhöhen kann, um dadurch gleichzeitig eine hohe Empfindlichkeit zu ermöglichen, ebenso einen hohen Kontrast und demzufolge eine hohe Auflösung zu ermöglichen.

Ferner besteht ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung darin, eine neuartige chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung anzugeben, die eine hohe Transparenz gegenüber vielfältiger Strahlungen hat, speziell kurzwelliger Strahlungen inklusive KrF- und ArF-Excimer-Laserlicht und die positiv arbeitende feine Resist-Muster ausbilden kann mit einem ausgezeichneten Widerstand gegenüber einem Trockenätzvorgang zusammen mit einer verminderten Ribbildung und Abschälung der Resist-Muster während des Entwicklungsschrittes, nämlich stabilisierte Mustererzeugungseigenschaften hat.

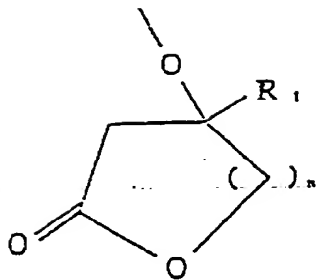
Ein noch anderes Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine neuartige chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung anzugeben, die eine gute Adhäsion zu einem darunterliegenden Substrat oder Schicht aufweist und, wenn sie darauf aufgetragen wird, sehr genau die resultierenden Resist-Muster und die Muster der verwendeten Belichtungsmaske reproduzieren kann.

Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in einem neuartigen Verfahren, um Resist-Muster herzustellen, speziell positive Resist-Muster unter Verwendung einer Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung. Bei diesem Musterausbildungsprozeß ist es wünschenswert, daß die Resist-Beschichtung aus der Zusammensetzung mit einem herkömmlichen alkalischen Entwickler entwickelt werden kann, nachdem die Belichtung mit den mustererzeugenden Strahlen erfolgt ist.

Andere Ziele der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsbeispielen.

Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die oben genannte Aufgabe mit Hilfe einer alkali-entwickelbaren, chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung zur Ausbildung von Resist-Mustern gelöst werden, die umfaßt:

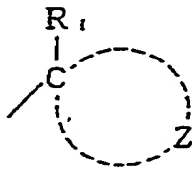
I. eine alkali-unlösliche, einen Film bildende Zusammensetzung mit einer Struktureinheit, die eine geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, wobei in der Einheit ein schützender Anteil der genannten geschützten alkali-löslichen Gruppe abgespalten wird, und zwar nach der Wirkung einer Säure, die durch einen Photosäure-Generator erzeugt wird, der in Kombination mit der Zusammensetzung verwendet wird, wodurch ein schützender Anteil von der alkali-löslichen Gruppe freigesetzt wird und indem die Zusammensetzung in eine alkali-lösliche umgewandelt wird, wobei die alkalilösliche Gruppe mit einem schützenden Anteil geschützt wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe, welche besteht aus:
einem Lactonanteil (A), der durch die folgende Formel (I) wiedergegeben ist:



(I)

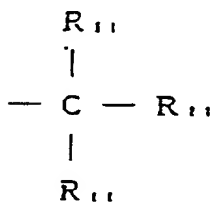
worin R_1 eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette der Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wiedergibt, und
 n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist; und
 ein alizyklischer Kohlenwasserstoff oder alizyklischer Kohlenwasserstoffgruppe enthaltender Anteil (B) durch irgendeine der folgenden Formeln (II) bis (VII) wiedergegeben ist:

Formel (II)



(II)

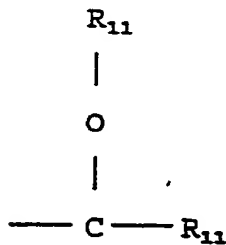
worin R_1 die oben erwähnte Bedeutung hat, und
 Z Atome wiedergibt, die erforderlich sind, um eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe zu vervollständigen, zusammen mit einem Kohlenstoffatom, an welches R_1 gebunden ist;



(III)

worin R_{11} eine gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben kann und jedes eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette der Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe mit der Maßnahme darstellt, daß wenigstens eines der R_{11} eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist;

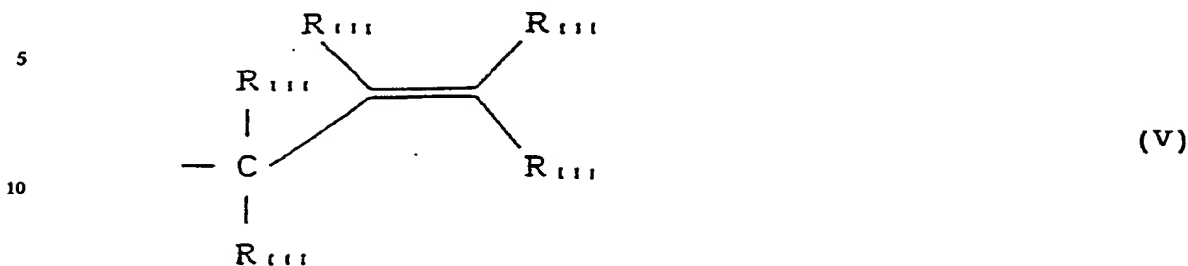
Formel (IV)



(IV)

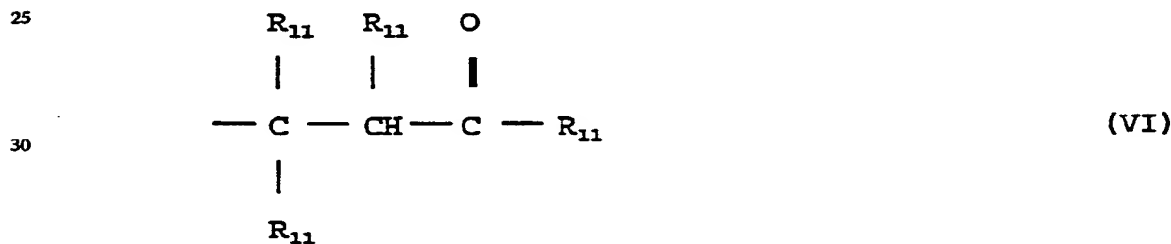
worin R_{11} die oben angegebene Bedeutung hat;

Formel (V)



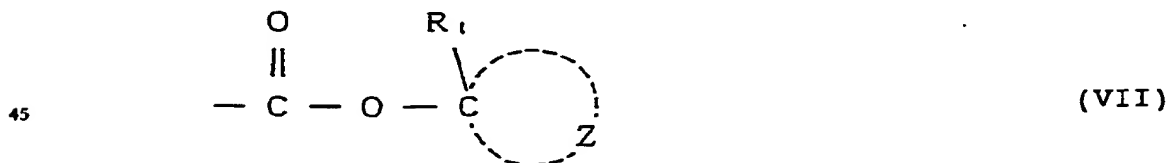
15 worin R_{111} die gleiche Bedeutung oder eine unterschiedliche Bedeutung haben kann und jedes ein Proton wiedergibt, eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette der Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe mit der Maßnahme bedeutet, daß wenigstens eines der R_{111} eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist und wobei in der obigen Formel wenigstens eines der zwei R_{111} eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette der Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet;

Formel (VI)



35 in der R_{11} die oben erläuterte Bedeutung hat; und

Formel (VII)



50 worin R_1 und Z die oben angegebene Bedeutung haben; und

II. ein Photosäure-Generator, der nach der Belichtung mit einer musterbildenden Strahlung zersetzt wird, um dadurch eine Säure zu erzeugen, die eine Abspaltung des schützenden Anteils verursacht.

Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die oben genannte Aufgabe mit Hilfe eines Prozesses für die Ausbildung von Resist-Mustern gelöst, der die folgenden Schritte umfaßt:

55 Aufschichten der chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung auf ein Substrat, welches herzustellen ist, um eine Resist-Beschichtung darauf auszubilden;

selektives Belichten der Resist-Beschichtung mit einer musterbildenden Strahlung, die das Erzeugen einer Säure aus dem Photosäure-Generator verursachen kann;

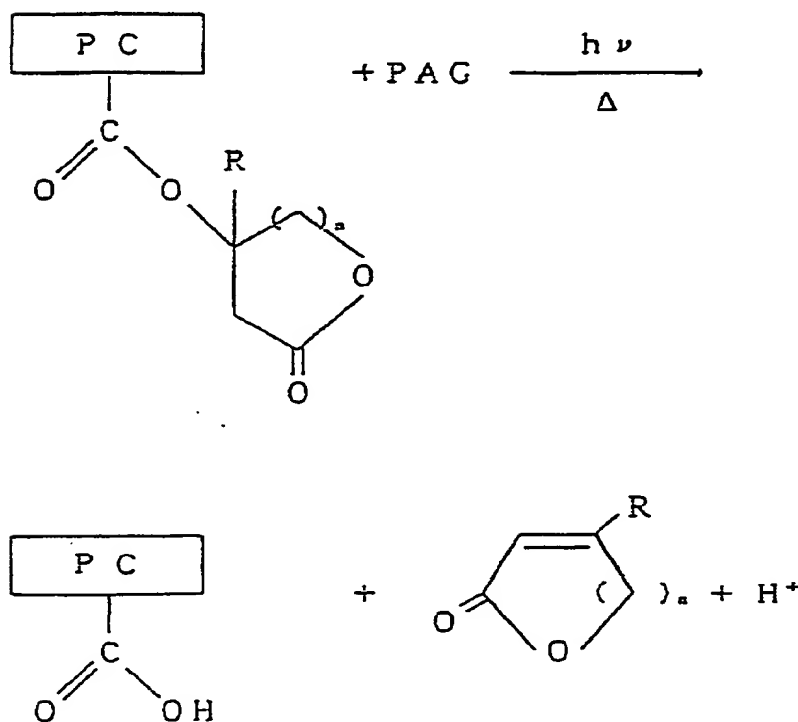
Erhitzen der belichteten Resist-Beschichtung auf eine Temperatur, bei der die Abspaltung des schützenden Anteils induziert wird; und

60 Entwickeln der erhitzten Resist-Beschichtung mit einem alkalischen Entwickler.

Die vorliegende Erfindung ist auf eine chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung gerichtet, um positive Resist-Muster auf einem herzustellenden Substrat auszubilden, wobei die Zusammensetzung, nach der Aufschichtung und der selektiven Belichtung mit einer mustererzeugenden Strahlung, mit einer herkömmlichen alkalischen Lösung entwickelt werden kann. Speziell ist die vorliegende Erfindung gemäß einem ihrer Aspekte auf eine chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung gerichtet, die aufweist (I) in filmbildendes Polymer oder Copolymer, welches in einer Seitenkette der Polymereinheit die schützende alkali-lösliche Gruppe enthält, wie beispielsweise eine Carboxylgruppe, die mit dem oben erwähnten Lactonanteil geschützt ist, wobei das Polymer

oder Copolymer in einer alkalischen Lösung unlöslich ist, wie beispielsweise einer wäßrigen alkalischen Lösung, jedoch eine gute Lösbarkeit zeigt nach Abspaltung eines schützenden Anteils von der alkali-löslichen Gruppe, und (II) auf einen Photosäure-Generator (PAG), der nach seinem Zerfall aufgrund der Absorption der musterbildenden Strahlung eine Säure erzeugen kann, wobei die Säure die genannte Abspaltung des schützenden Anteils von der alkali-löslichen Gruppe verursachen kann. Der Mechanismus der chemischen Verstärkung in der Resist-Zusammensetzung soll im folgenden unter Hinweis auf das einen Film ausbildende Polymer erläutert werden, welches eine Carboxylgruppe enthält, die mit dem Lactonanteil geschützt ist.

Nach der Belichtung der Resist-Beschichtung mit der ein Muster bildenden Strahlung kann PAG in der Resist-Zusammensetzung, welche die Resist-Beschichtung darstellt, eine Energie aus der das Muster formenden Strahlung absorbieren und eine Säure erzeugen. Die von dem PAG erzeugte Säure kann katalytisch während des Aufheizens gegen das einen Film bildende Polymer wirken, das heißt dem nach der Belichtung erfolgenden Ofentrocknen (PEB) der belichteten Resist-Beschichtung. Es werden somit die folgenden Reaktionen in den belichteten Bereichen der Resist-Beschichtung beobachtet:



PC: Hauptkette des Polymers

Da bei der Resist-Zusammensetzung, welche die oben erwähnte Zusammensetzung nach der Erfindung aufweist, eine funktionelle Gruppe, die einfach bei Erhitzen der Zusammensetzung in Gegenwart eines sauren Katalysators abgespalten werden kann, in einen Ester-Abschnitt der Polymereinheit des den Film bildenden Polymers als Hauptkomponente der Zusammensetzung eingeführt worden ist, kann eine protonische Säure durch das Abspalten der funktionellen Gruppe regeneriert werden, wodurch die Erhöhung in der Empfindlichkeit ermöglicht wird. Da ferner die Carboxyl-Säure nach der Abspaltung der funktionellen Gruppe erzeugt wird, können die belichteten Bereiche der Resist-Beschichtung eine gute Löslichkeit in der alkalischen Lösung zeigen. Es kann nämlich die anfängliche alkalisch unlösliche Resist-Beschichtung mit einer Alkalilösung entwickelt werden, und zwar nach der Belichtung, gefolgt von einer Erhitzung. Nach der Entwicklung sind die so erhaltenen Resist-Muster positiv arbeitend (positive-working), da die belichteten Bereiche der Resist-Beschichtung mit der alkalischen Lösung aufgelöst und entfernt werden. Es sei auch erwähnt, daß ein Anschwellen oder eine Quellung der Resist-Muster bei dem Musterherstellungsprozeß der vorliegenden Erfindung vermieden werden kann, da die Ausbildung der Muster auf der Variation der Polarität basiert, die in dem genannten Polymer verursacht wird.

Wenn ferner das den Film bildende Polymer, welches als Hauptkomponente bei der Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet wird, die Form eines Copolymers hat mit wenigstens einer ersten und einer zweiten Monomereinheit, ist es möglich, die Konstruktion so auszuführen, daß eine funktionelle Gruppe, die die Fähigkeit hat, bei Erhitzung der Resist-Beschichtung in Gegenwart eines Säure-Katalysators leicht abgespalten zu werden, in einen Esterabschnitt der ersten Monomereinheit eingeführt wird und indem gleichzeitig eine ähnliche funktionelle Gruppe in die zweite Monomereinheit eingeführt wird. Da in einem solchen Fall doppelte funktionelle Gruppen gleichzeitig von dem Copolymer als eine Funktion der Säure-Katalysatorreaktion abgespalten werden können, wird erwartet, daß gleichzeitig sowohl eine höhere Empfindlichkeit als auch

eine höhere Auflösung im Vergleich mit dem Copolymer erreicht wird, welches die funktionelle Gruppe an lediglich einer Monomereinheit enthält.

Bei der chemische verstärkten Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich zu dem Lactonanteil, der in der obigen Erläuterung hinsichtlich der chemischen Verstärkung erwähnt wurde, der alizyklische Kohlenwasserstoff oder der die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe enthaltende Anteil (im folgenden hauptsächlich als "alizyklischer Kohlenwasserstoffanteil" bezeichnet) effektiv als eine Schutzgruppe oder Anteil für die alkali-lösliche Gruppe, wie die Carboxylgruppe, wirken, wenn er in der den Film bildenden Zusammensetzung enthalten ist, die ein Polymer oder Copolymer enthält. Es wird in Betracht gezogen, daß aufgrund der starken hydrophoben Natur desselben der alizyklische Kohlenwasserstoffanteil eine Löslichkeit der belichteten Bereiche der Resist-Beschichtung in einer alkalischen Lösung in dem Entwicklungsprozeß verhindern kann. Es wird somit bei der Resist-Zusammensetzung erwartet, daß ein alizyklischer Kohlenwasserstoffanteil als eine abtrennbare schützende Gruppe in die den Film formende Zusammensetzung eingeführt wird, um eine schützende alkalilösliche Gruppe zu bilden, die aus der Resist-Struktur durch die Wirkung einer Säure freigesetzt werden kann und daß die Resist-Beschichtung belichtet und im Ofen erhitzt wird, um dadurch den alizyklischen Kohlenwasserstoffanteil freizusetzen, gefolgt von einem Entfernen desselben von den belichteten Bereichen der Beschichtung.

Da diese jedoch eine Ringstruktur hat, kann der alizyklische Kohlenwasserstoffanteil lediglich an dem eingeschränkten Winkel der den Film bildenden Zusammensetzung angebunden werden und es ist demzufolge schwierig, eine eine Doppelbindung enthaltene Zusammensetzung nach der Abspaltung des Anteils zu erzeugen und es ist ebenso schwierig, die Abspaltreaktion selbst einzuführen. Die oben erläuterten Probleme sind schwerwiegend, und um diese Probleme zu lösen, wie sie oben kurz beschrieben wurden, haben die Erfinder festgestellt, daß es von Wirkung ist, wenn der beschriebene Anteil der oben erläuterten Formel (II), die eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe und einen geeigneten niederen Alkylsubstituenten, der an der Position des Kohlenstoffatoms substituiert ist, die eine Ringstruktur der alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppe bildet, wenigstens als ein Teil der abspaltbaren schützenden Gruppe in die Resist-Zusammensetzung eingeführt wird, um dadurch die abspaltbare schützende Gruppe mit einer Esterstruktur zu versehen. Es wurde nämlich festgestellt, daß durch Ausbilden der abspaltbaren schützenden Gruppe als Esterstruktur das Abspalten der schützenden Gruppe vereinfacht wird. Obwohl die Erfinder nicht beabsichtigen, die chemische Verstärkung nach der vorliegenden Erfindung auf solche Gruppen zu beschränken, die unten aufgeführt sind, wird davon ausgegangen, daß die schützende Gruppe einfach von der Resist-Zusammensetzung abgespalten werden kann, und zwar da die Ausbildung einer Doppelbindung nach der Abspaltung der schützenden Gruppe auf einen spezifischen Ort beschränkt ist, das heißt einen äußeren Abschnitt des alizyklischen Ringes, der eine verminderte "Spannung der Bindung oder Ankettung" zeigt.

Somit kann das Resist-Material, welches den Anteil der oben erwähnten Formel (II) enthält, die beabsichtigte Abspaltungsreaktion induzieren, bei der eine Proton-Säure, die bei der Belichtung erzeugt wird, als ein Katalysator wirkt, wodurch die alizyklische Gruppe aus dem Anteil entfernt wird, gleichlaufend mit der Erzeugung einer Carboxy-Säure und einem ähnlichen Produkt. Demzufolge verschwindet in den belichteten Bereichen des Resist-Materials ein die Auflösung verhindernder Effekt der alizyklischen Gruppe und die belichteten Bereiche werden einfach in einer alkalischen Lösung lösbar. Als Ergebnis wird es möglich, den Entwicklungsprozeß des Resist-Materials sanft oder weich durchzuführen und eine beabsichtigte stabile Musternerzeugungsscharakteristik zu erhalten.

Es wird ferner davon ausgegangen, daß bei dem chemisch verstärkten Resist-Material, bei dem die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe direkt an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches die Ringstruktur darstellt, um eine Esterstruktur zu bilden, es schwierig ist, vollständig die Steifigkeit aufgrund des Vorhandenseins der alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppe zu vermindern. Es wird auch davon ausgegangen, daß eine solche unerwünschte Steifigkeit eine Ursache für das Brechen oder Abschälen der Resist-Muster bildet, beispielsweise wenn eine Dicke der Resist-Beschichtung erhöht wird, das heißt, wenn eine Spannung während der Entwicklung mit Wahrscheinlichkeit auftritt. Um diese Probleme zu lösen, haben die Erfinder herausgefunden, daß dann, wenn die abspaltbaren schützenden Gruppen, die durch die oben angeführten Formeln (III) bis (VII) wiedergegeben sind, in die Resist-Struktur eingeführt werden, diese zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Es ist nämlich in der Struktur dieser abspaltbaren schützenden Gruppe wenigstens eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe enthalten, diese unterscheidet sich jedoch von dem oben erwähnten Anteil der Formel (II) dahingehend, daß eine Esterstruktur über wenigstens eines oder mehrere Atome erzeugt wird, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, welches die Ringstruktur darstellt. Das Atom, durch welches die Esterstruktur erzeugt wird, ist im allgemeinen ein Kohlenstoffatom, es besteht hierbei jedoch keine Einschränkung insofern als die beabsichtigte Abspaltfunktion erhalten wird und es sind beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und ähnliches mit umfaßt. Obwohl dies die vorliegende Erfindung nicht einschränkt, haben die Erfinder festgestellt, daß gemäß der vorliegenden Erfindung eine Steifigkeit der Resist-Struktur gemäßigt werden kann, und zwar als Ergebnis der Positionierung der alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppe an einer Stelle entfernt von der Hauptkette der Resist-Struktur, und zwar die Einführung der abspaltbaren schützenden Gruppe, die eine Esterstruktur hat, mit der indirekt gebundenen Ringstruktur.

Somit kann das Resist-Material, welches den Anteil von irgendeinem der oben aufgeführten Formeln (III) bis (VII) enthält, die beabsichtigte Abspaltreaktion induzieren, bei der eine Proton-Säure nach der Belichtung erzeugt wird und als ein Katalysator wirkt, wodurch die alizyklische Gruppe von dem Anteil entfernt wird, und zwar zusammen mit der Erzeugung einer Carboxy-Säure und einem ähnlichen Produkt. Demzufolge verschwindet in den belichteten Bereichen des Resist-Materials der die Auflösung verhindernde Effekt der alizyklischen Gruppe und die belichteten Bereiche werden in einer alkalischen Lösung leicht lösbar. Es wird als Ergebnis möglich, den Entwicklungsprozeß des Resist-Materials sanft oder weich auszuführen und die beabsichtigten

stabilen Musterherstellungseigenschaften zu erhalten. Die oben erläuterten Prozesse und Funktionen sind im wesentlichen die gleichen wie diejenigen des Antils der obigen Formel (II), jedoch wird für dieses spezifische Resist-Material zusätzlich zu den oben beschriebenen Prozessen und Funktionen erwartet, daß die Stabilität der resultierenden Resist-Beschichtung gemäßigt ist und daher eine umgekehrte Wirkung der Spannung auf die Resist-Beschichtung während der Entwicklung vermindert ist. Aufgrund dieser ausgezeichneten Funktionen wird es möglich, eine Reißbildung oder ein Abschälen der Resist-Muster während des Entwicklungsvorganges zu verhindern und demzufolge stabile Mustererzeugungseigenschaften zu erhalten.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Die Erfinder haben herausgefunden, daß die oben erläuterten Probleme des herkömmlichen Resist-Materials gelöst werden können, wenn eine geschützte alkali-lösliche Gruppe in eine Seitenkette (nicht Gerüst bzw. Struktur) der den Film bildenden Zusammensetzung eingeführt wird, die das Polymer oder Copolymer enthält, welches als Hauptkomponente der chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung verwendet wird und wenn der beschriebene Lactonanteil oder der alizyklische Kohlenwasserstoff oder der alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe enthaltende Anteil für eine schützende Gruppe oder Anteil der geschützten alkalisch-löslichen Gruppe verwendet wird.

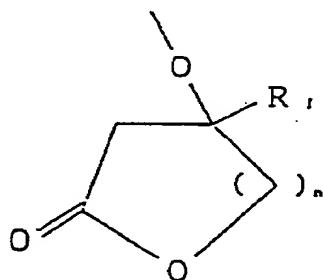
Gemäß einem Aspekt befaßt sich die vorliegende Erfindung mit einer alkali-entwickelbaren, chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung zur Herstellung von Resist-Mustern, die aufweist:

- I. eine alkali-unlösliche, einen Film bildende Zusammensetzung oder Verbindung mit einer strukturellen Einheit, die eine schützende alkali-lösliche Gruppe enthält, in welcher Einheit ein schützender Anteil der genannten geschützten alkali-löslichen Gruppe abgespalten wird, und zwar nach der Wirkung einer Säure, die von einem Photosäure-Generator erzeugt wird, der in Kombination mit der Verbindung oder Zusammensetzung verwendet wird, wodurch ein schützender Anteil von der alkali-löslichen Gruppe freigesetzt wird und wobei die Zusammensetzung in eine alkalilösliche umgewandelt wird; und
- II. einen Photosäure-Generator, der bei Belichtung mit einer musterbildenden Strahlung zersetzt wird, um dadurch eine Säure zu erzeugen, die eine Abspaltung des schützenden Anteils bewirken kann.

Bei der den Film bildenden Verbindung, die als Hauptkomponente der Resist-Zusammensetzung gemäß der Erfindung verwendet wird, ist die geschützte alkali-lösliche Gruppe in der Struktureinheit derselben enthalten, speziell einer Seitenkette derselben. Beispiele von geeigneten alkali-löslichen Gruppen zur Ausbildung der geschützten alkali-löslichen Gruppe, obwohl diese nicht auf die unten erwähnten Gruppen eingeschränkt sind, umfassen eine Carbonsäuregruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Amidgruppe, eine Imidgruppe, eine Phenolgruppe, eine Thiolgruppe, eine Azalactongruppe und eine Hydroxyoximgruppe.

Die oben beschriebene alkali-lösliche Gruppe muß zu Beginn deshalb geschützt werden, um eine Auflösung der den Film bildenden Zusammensetzung in einem Alkali zu verhindern und es wird der schützende Anteil der alkali-löslichen Gruppe in bevorzugter Weise aus Anteilen ausgewählt, die bestehen aus (1) einem Lactonanteil (A), der durch die folgende Formel (I) wiedergegeben ist, und (2) einem alizyklischen Kohlenwasserstoff oder einem alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppe enthaltenden Anteil (B), die bzw. der durch eine der folgenden Formeln (II) bis (VII) wiedergegeben ist.

Formel (I)



(I)

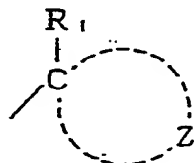
worin R_1 eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette der Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wiedergibt, wie beispielsweise eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe und eine Propylgruppe, und

worin n eine ganze Zahl von 1 bis 4 wiedergibt.

Der Substituent R_1 an dem Kohlenstoffatom des oben angegebenen Lactonringes oder des unten aufgeführten alizyklischen Ringes enthält 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Eine höhere Zahl von Kohlenstoffatomen soll vermieden werden, da diese keine zufriedenstellende Abspaltung der schützenden Gruppe aus der alkali-löslichen Gruppe sicherstellen, obwohl die hydrophobe Eigenschaft der Zusammensetzung mit Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe erhöht wird. Die Alkylgruppe kann durch irgendeinen Substituenten entweder nicht-substituiert oder substituiert sein. Geeignete Substituenten umfassen beispielsweise

Halogene, wie beispielsweise Chlorin, Fluorin oder Bromin. Die Verwendung von Substituenten, die eine hohe Polarität haben, sollte vermieden werden, da sie nachteilig die Stabilität der alkali-löslichen Gruppe beeinflussen können.

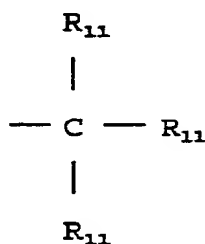
Formel (II)



(II)

wobei R_1 die oben definierte Bedeutung hat, und Z Atome wiedergibt, die erforderlich sind, um eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe zusammen mit einem Kohlenstoffatom, an welches R_1 gebunden ist, zu vervollständigen.

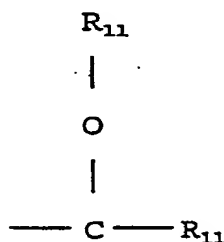
Formel (III)



(III)

worin R_{11} die gleiche Bedeutung oder verschiedene Bedeutungen haben kann und jedes R_{11} eine substituierte oder nichtsubstituierte gerade Kette oder verzweigte Kette einer Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe mit der Maßnahme wiedergibt, daß wenigstens eines der R_{11} eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist.

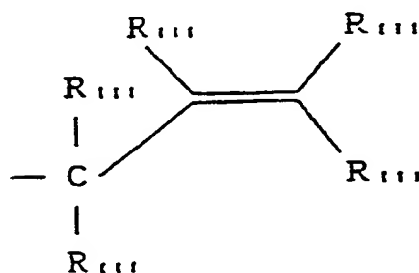
Formel (IV)



(IV)

worin R_{11} die oben definierte Bedeutung hat.

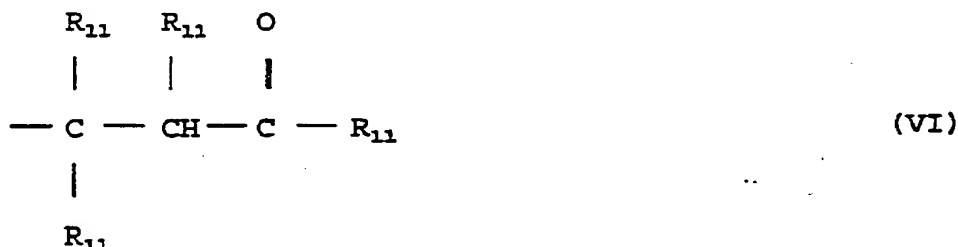
Formel (V)



(V)

worin R_{111} die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben kann und jedes R_{111} ein Proton wiedergibt, eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette der Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe wiedergibt, mit der Maßnahme, daß wenigstens eines der R_{111} eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist und wobei in der oben angeführten Formel wenigstens eines der zwei R_{111} eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette einer Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist.

Formel (VI)



worin R_{11} die oben erläuterte Bedeutung hat.

Formel (VII)



worin R_1 und Z die oben angeführte Bedeutung haben.

Die alkali-unlösliche, einen Film bildende Verbindung, die säureempfindlich ist, welche von dem Photosäure-Generator erzeugt wird, der in Kombination mit der den Film bildenden Verbindung verwendet wird, enthält eine breite Vielfalt von Zusammensetzungen oder Verbindungen, die von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht bis zu Verbindungen mit hohem Molekulargewicht reichen und sie können allein oder als eine Mischung von zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden. Allgemein kann die den Film formende Verbindung in zwei Gruppen klassifiziert werden, das heißt (1) ein Polymer oder Copolymer, welches die strukturelle Einheit als eine Wiederholungseinheit umfaßt, und (2) eine Nicht-Polymer-Verbindung, die in Kombination mit einem oder mehreren alkali-löslichen Polymer(en) oder Copolymer(en) verwendet wird.

Die genannte, den Film bildende Verbindung kann in Form eines Polymers oder Copolymers vorliegen. Das Polymer kann ein Homopolymer sein, welches im wesentlichen aus einer einzelnen Monomereinheit besteht, oder ein Copolymer sein, welches zwei oder mehrere Monomereinheiten umfaßt, wie beispielsweise Dimer, Terpolymer und ähnliches. Geeignete Monomereinheiten für das Polymer oder Copolymer, obwohl keine Einschränkung auf die unten aufgeführten gegeben ist, umfassen (Meth)acrylsäureester und Derivate davon, itaconische Säureester und Derivate davon, fumarische Säureester und Derivate davon, Vinylphenole und Derivate davon, N-substituierte Maleimide und Derivate davon, Styren-Substituenten und Derivate davon als auch monomerische Einheiten, die zwei oder mehr oder polycyclische cycloaliphatische Kohlenwasserstoffanteile enthalten. In den Monomereinheiten, die zwei oder mehr oder polycyclische cycloaliphatische Kohlenwasserstoffanteile enthalten, sind die cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffanteile bevorzugt eine Adamantylgruppe, eine Norbornylgruppe und ähnliche Gruppen. Es sei darauf hingewiesen, daß dann, wenn die den Film bildende Verbindung in Form des Polymers vorliegt, das genannte Polymer zwei oder mehr geschützte alkali-lösliche Gruppen in der gleichen Monomereinheit enthalten kann, wenn dies gewünscht wird und daß dann, wenn die den Film bildende Verbindung in Form des Copolymers vorliegt, dieses Copolymer zwei oder mehr geschützte alkali-lösliche Gruppen in Kombination mit der gleichen oder unterschiedlichen Monomereinheiten enthalten kann, wenn dies gewünscht wird.

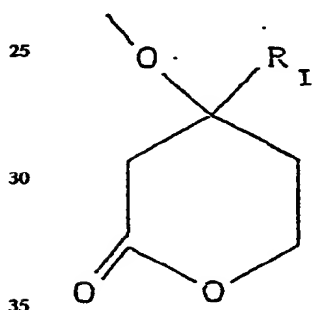
Wenn die den Film bildende Verbindung in Form des Copolymers vorliegt, besteht die Copolymerverbindung bevorzugterweise aus einem Copolymer, welches die Wiederholungseinheit enthält, die die geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, und zwar als die erste Wiederholungseinheit, und wobei die Wiederholungseinheiten des Copolymers, die von der genannten ersten Wiederholungseinheit verschieden sind, in der Wiederholungseinheit enthalten, die eine ungeschützte alkali-lösliche Gruppe in einer Seitenkette derselben enthält und/oder in der Wiederholungseinheit, die in einer Seitenkette derselben eine zusätzliche geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, die aufgrund der Wirkung der Säure, die von dem Photosäure-Generator erzeugt wird, abgespalten werden kann. Die ungeschützte alkali-lösliche Gruppe, die hier in vorteilhafter Weise verwendet wird, obwohl hier keine Einschränkung auf die unten aufgeführten Gruppen erfolgen soll, umfaßt eine Karbonsäuregruppe,

eine Schwefelsäuregruppe, eine Amidgruppe, eine Imidgruppe, eine Phenolgruppe, eine Säureanhydridgruppe, eine Thiolgruppe, eine lactonische Säureestergruppe (α,α,β -Dimethyl- γ -butyrolactongruppe), eine Azalactongruppe, eine Carbonatgruppe, eine Oxazongruppe, eine Pyrolidongruppe, eine Hydroxyoximgruppe, eine Nitrilgruppe, eine Nitrogruppe, eine Aldehydgruppe, eine Acetylgruppe, eine Hydroxylgruppe und eine Thioethergruppe.

Wie oben dargelegt, kann die den Film bildende Verbindung, die als eine Hauptkomponente der Resist-Zusammensetzung verwendet wird, die Form einer nicht-polymerischen Verbindung haben, wenn dies gewünscht wird, und in einem solchen Fall wird die nicht-polymerische Verbindung bevorzugterweise in Kombination mit einem oder mehreren alkalilöslichen Polymer(en) oder Copolymer(en) verwendet, um die gewünschten Resist-Eigenschaften zu erhalten. Das alkalilösliche Polymer oder Copolymer, welches bei dieser Ausführungsform geeignet ist, enthält die hier beschriebenen oder auch andere.

Ferner kann die Resist-Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung, die zur filmbildenden Verbindung zusätzlich eine oder mehrere ähnliche säureempfindliche Verbindungen enthalten, wenn dies gewünscht wird. Die den Film bildenden Verbindungen, die als eine zusätzliche Komponente nützlich sind, umfassen, obwohl für die aufgeführten keine Einschränkung besteht, solche, die eine oder mehrere alkali-lösliche Gruppen enthalten, von denen typische Beispiele oben beschrieben wurden, unter Hinweis auf die ungeschützte alkali-lösliche Gruppe in dem den Film formenden Copolymer.

Bei der praktischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Lactonanteil (A) der Formel (I) in vorteilhafter Weise als ein schützender Anteil in die alkalilösliche Gruppe der den Film bildenden Verbindung eingeführt werden. Der Lactonanteil kann irgendeine gewünschte Struktur haben, er enthält jedoch in bevorzugter Weise (i)-mevalonisches Lacton, welches durch die folgende Formel wiedergegeben ist:



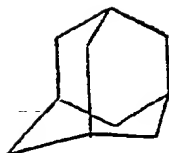
worin R_1 die oben erwähnte Bedeutung hat. Andere geeignete Lactonanteile (A) werden im folgenden beschrieben.

In ähnlicher Weise können der alizyklische Kohlenwasserstoff oder die alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppe enthaltenden Anteile (B) der Formeln (II) bis (VII), die in vorteilhafter Weise als der schützende Anteil bei der praktischen Ausführung der Erfindung eingeführt werden, irgendeine gewünschte Struktur haben, die auf dem Gebiet der chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzungen gut bekannt ist, und die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe der alizyklischen Anteile (B) bildet in bevorzugter Weise ein Glied, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die umfaßt:

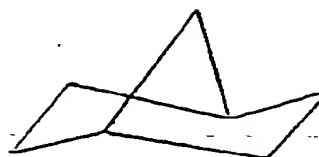
- (1) Adamantan und Derivate davon;
- (2) Norboran und Derivate davon;
- (3) Perhydroanthracen und Derivate davon;
- (4) Perhydronaphthalen und Derivate davon;
- (5) Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und Derivate davon;
- (6) Bicyclohexan und Derivate davon;
- (7) Spiro[4.4]nonan und Derivate davon;
- (8) Spiro[4.5]decan und Derivate davon; und
- (9) Bicyclo[2.2.2]octan und Derivate davon.

Diese Verbindungen haben die folgende Struktur:

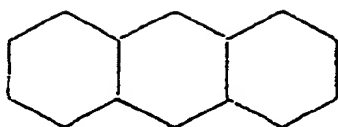
(1)



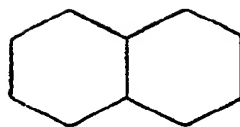
(2)



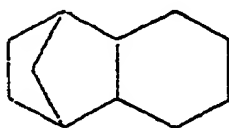
(3)



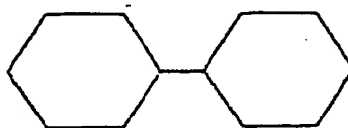
(4)



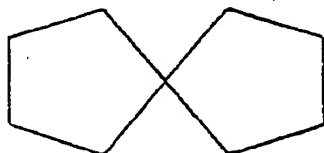
(5)



(6)



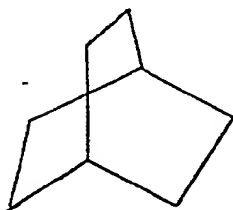
(7)



(8)

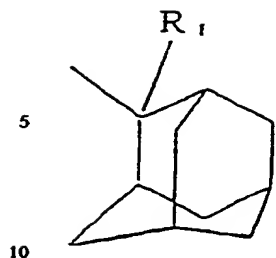


(9)

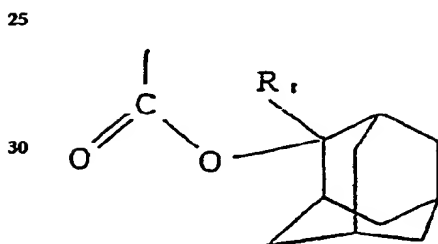
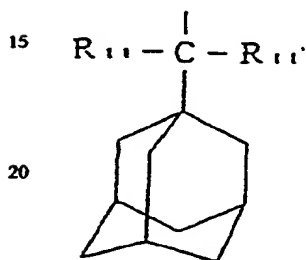


Bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung können die oben beschriebenen und auch andere alizyklische Kohlenwasserstoffanteile (B), die zwei oder mehr Ringstrukturen enthalten oder verdichtete Ringe enthalten, in vorteilhafter Weise verwendet werden, da dann, wenn der alizyklische Anteil (B) lediglich einen einzelnen Ring enthält, das heißt, dieser besteht beispielsweise aus einer Cyclohexylgruppe, kann ein zufriedenstellender Widerstand gegen ein Trockenätzen nicht erhalten werden. Wenn ferner unter den oben angeführten Beispielen der geeigneten alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppen für die alizyklischen Anteile (B) es beabsichtigt ist, einen ausgezeichneten Widerstand gegen ein Trockenätzen zu erhalten, der äquivalent ist mit oder höher ist als derjenige bei herkömmlichem Novolak-Resist-Material, ist zu bevorzugen, die alizyklischen Kohlenwasserstoffanteile (B) zu verwenden, die den bzw. die verdichteten Ring(e) enthalten.

Spezieller gesagt, enthalten geeignete alizyklische Anteile (B) beispielsweise 2-Alkyl-2-adamantyl, welches durch die folgende Formel wiedergegeben ist:



worin R_1 die oben erläuterte Bedeutung hat und wobei die Anteile durch die folgenden Formel definiert sind:



35 worin R_1 und R_{11} die oben erläuterte Bedeutung haben. Noch andere geeignete Anteile (B) sollen im folgenden beschrieben werden.

Die alkali-lösliche Gruppe, die zeitweilig durch den schützenden Anteil geschützt wird, besteht in bevorzugter Weise aus einem Glied, welches aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus einer Carbonsäuregruppe, Sulfonsäuregruppe, Amidgruppe, Imidgruppe, Phenolgruppe, Thiolgruppe, Azalactongruppe und Hydroxyoxim-

40

gruppe. Beispielsweise besteht die Carbonsäuregruppe als alkali-lösliche Gruppe aus einer Einheit, die eine Carbonsäure erzeugen kann, und zwar nach Abspaltung des schützenden Anteils von derselben als Folge der Wirkung der Säure und enthält beispielsweise Tertiär-Kohlenstoffester, wie t-Butylester, t-Amylester und α,α -Dimethylbenzylester, Acetalester, wie beispielsweise Tetrahyranylester, β -Oxyketonester, wie beispielsweise 3-Oxyzyklohexylester und anderen. Geeignete schützende Anteile für diese Carbonsäuregruppen und andere alkali-lösliche Gruppen umfassen beispielsweise Tertiär-Kohlenwasserstoffgruppen, wie beispielsweise die t-Butylgruppe oder die β -Oxyketongruppen, wie die 3-Oxyzyklohexylgruppe, die zyklischen β -Hydroxyketongruppen, wie beispielsweise die mevalonische Lactongruppe und andere.

45

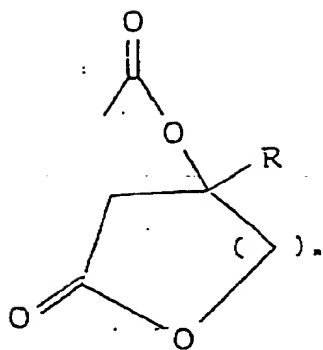
Es sei spezieller angenommen, daß die alkali-lösliche Gruppe eine Carbonsäuregruppe ist, so kann die geschützte Carbonsäuregruppe in bevorzugter Weise durch irgendeine der folgenden Formel (VIII) bis XIII) wiedergegeben werden:

50

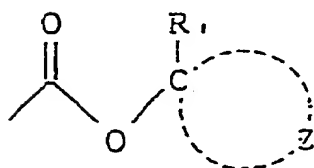
55

60

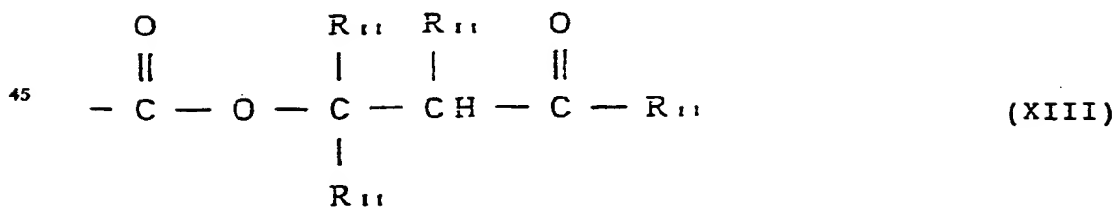
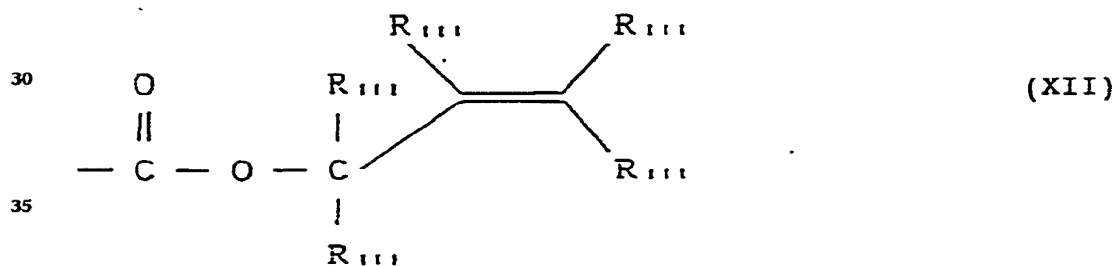
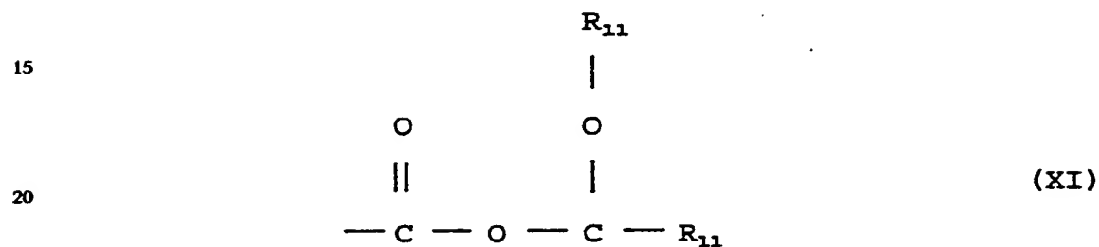
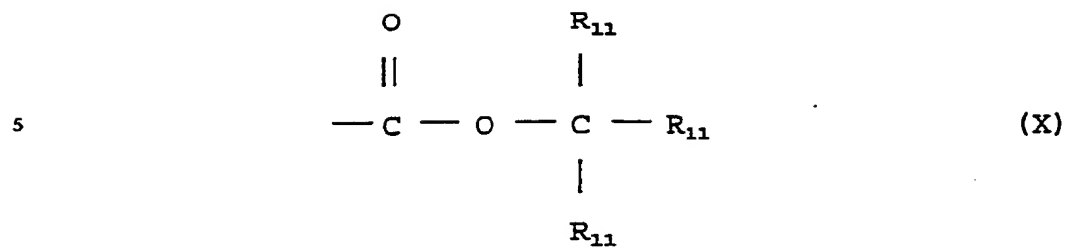
65



(VIII)

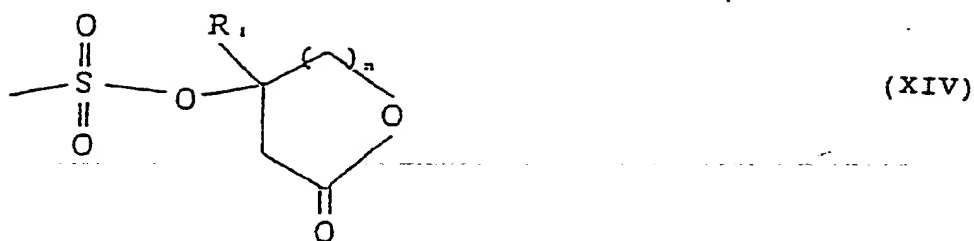


(IX)



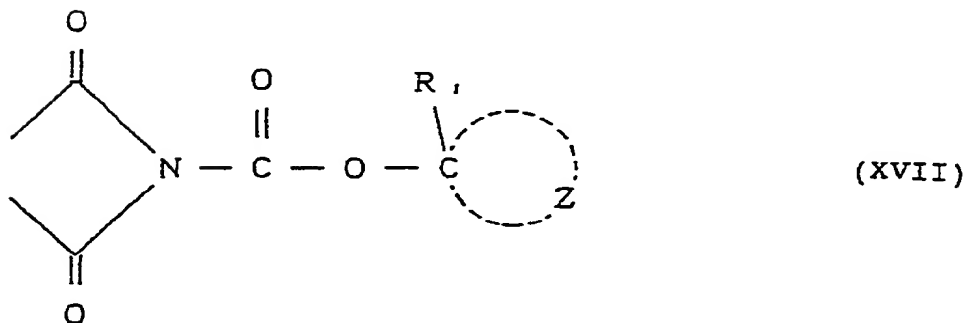
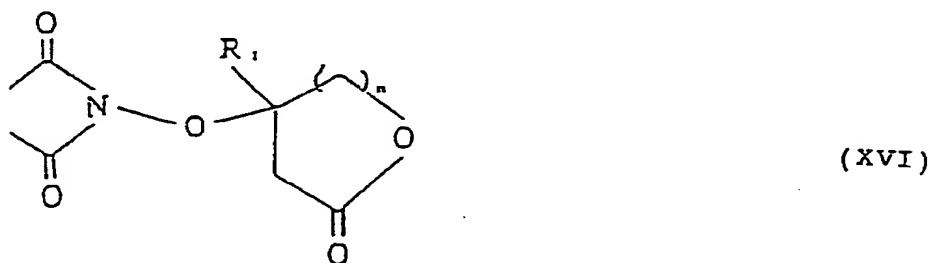
worin R_1 , R_{11} und R_{111} , Z als auch n die oben definierten Bedeutungen haben.

Es sei angenommen, daß die alkali-lösliche Gruppe aus einer Schwefelsäuregruppe besteht, so wird die geschützte Schwefelsäuregruppe in bevorzugter Weise durch die folgenden Formeln (XIV) oder (XV) wiederge-



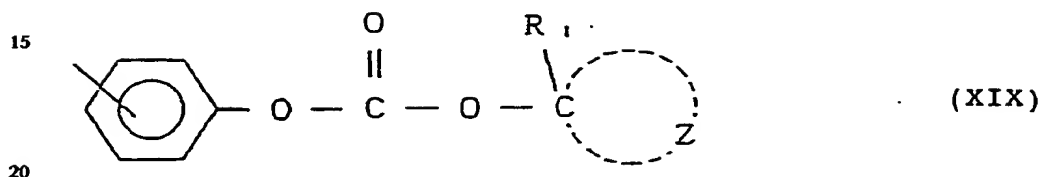
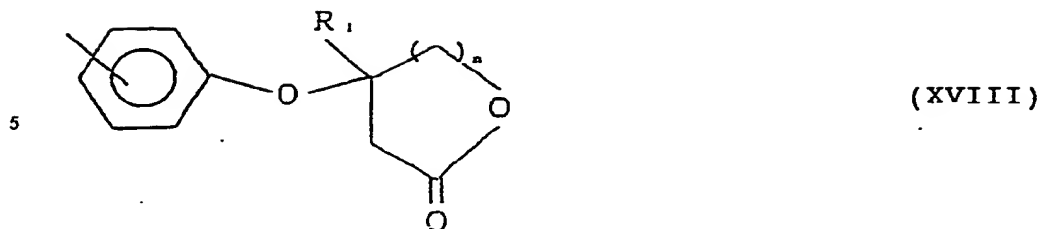
worin R_1 , Z und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Es sei angenommen, daß die alkali-lösliche Gruppe eine Imidgruppe ist, so kann die geschützte Imidgruppe in bevorzugter Weise durch die folgenden Formeln (XVI) oder (XVII) wiedergegeben werden:



worin R_1 , Z und n die oben angeführten Bedeutungen haben.

Es sei angenommen, daß die alkali-lösliche Gruppe eine Phenolgruppe ist, so kann die geschützte Phenolgruppe in bevorzugter Weise durch die folgenden Formeln (XVIII) oder (XIX) wiedergegeben werden:



worin R_1 , Z und n die oben angeführten Bedeutungen haben.

Bei den oben angeführten geschützten alkali-löslichen Gruppen, ausgenommen solchen, die den Lactonring enthalten, kann die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe, die durch Z Atome vervollständigt ist, irgendwelche Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, in bevorzugter Weise solche, die eine Ringstruktur mit einem oder mehreren Ringen oder einen verdichteten Ring aufweisen. Die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe kann unsubstituiert oder substituiert sein mit irgendeinem herkömmlichen Substituenten. Einige typische Beispiele von geeigneten alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppen wurden oben angeführt, und zwar unter Hinweis auf die Struktur derselben. Äußerst bevorzugt besteht die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe, die als die schützende Gruppe verwendet wird, aus Adamantan und Derivaten davon.

Die alkali-unlöslichen, den Film bildenden Verbindungen, speziell die den Film bildenden Polymere oder Copolymere, die effektiv als eine Hauptkomponente oder als Grundharz in der chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung verwendet werden, wurden speziell unter Hinweis auf die alkali-löslichen Gruppen und die schützenden Anteile für diese Gruppen beschrieben, die beide in der Struktur der Verbindungen enthalten sind. Die den Film bildenden Verbindungen, die in der Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sollen weiter speziell unter Hinweis auf die einen Film bildenden Polymere oder Copolymere beschrieben werden, welche in vorteilhafter Weise bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Es sei erwähnt, daß die folgende Beschreibung zunächst unter Hinweis auf die den Lactonanteil (A) enthaltenden Polymere oder Copolymere erfolgt und dann unter Hinweis auf die den alizyklischen Anteil (B) enthaltenden Polymere oder Copolymere erfolgt, wobei jedoch die Beschreibungen im allgemeinen für beide Typen von Polymeren und Copolymeren anwendbar ist, wenn dies nicht anderweitig spezifiziert wird.

Die den Film bildenden Polymere oder Copolymere, welche den Lactonanteil (A) als einen schützenden Anteil für die alkali-lösliche Gruppe enthalten, sind nicht eingeschränkt, wenn sie in der Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, und zwar insofern als diese die oben erwähnten Anforderungen für das grundlegende Harz, speziell die Anforderungen für die Sicherstellung des oben beschriebenen Mechanismus der chemischen Verstärkung befriedigen können. Wenn es gewünscht wird, einen ausgezeichneten Widerstand gegen ein Trockenätzen zu erhalten, und zwar äquivalent zu wenigstens demjenigen eines herkömmlichen Novalak-Harzes, enthalten geeignete Polymere oder Copolymere beispielsweise solche, die eine (Meth)acrylat-Monomereinheit, eine Vinylphenol-Monomereinheit, eine N-substituierte Maleimid-Monomereinheit, eine Styren-Monomereinheit und andere alleine oder in Kombination enthalten. Speziell wird die Verwendung der (Meth)acrylat-Polymere oder -Copolymere empfohlen, da solche Polymere oder Copolymere eine verminderte Absorption der Strahlung zeigen, die Wellenlängen in dem tiefen Ultraviolettbereich haben, wenn eine tiefe Ultraviolettstrahlung als Belichtungsquelle verwendet wird. Mit anderen Worten ist es bei Verwendung einer tiefen Ultraviolettstrahlung als Belichtungsquelle im allgemeinen wünschenswert, spezifische Polymere oder Copolymere zu verwenden, die keine aromatischen Ringe aufweisen, welche die Strahlung in dem Bereich der tiefen Ultraviolettstrahlung absorbieren, und zwar in einem großen Ausmaß, oder keine konjugierten Doppelbindungen haben oder andere Chromophore, die einen großen molaren Absorptionskoeffizienten zeigen.

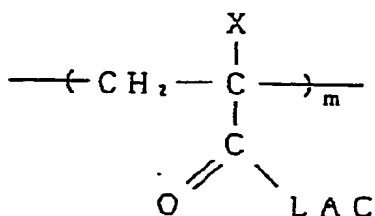
Wenn ferner irgendeine Strahlung in dem Bereich der ultrakurzen Wellenlängen, wie beispielsweise ein Argonfluorid (ArF)-Excimer-Laser als Belichtungsquelle verwendet wird, wird empfohlen, spezifische, einen Film bildenden Polymere oder Copolymere zu verwenden, die grundsätzlich ähnlich den oben beschriebenen sind und zusätzlich keinerlei aromatische Ringe enthalten, die eine hohe Absorption des Laserlichtes zeigen, jedoch einen Esteranteil enthalten mit zwei oder mehreren oder polycyclischen alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppen, die einen hohen Widerstand gegenüber einem Trockenätzvorgang zeigen, wie beispielsweise Adamantyl- oder Norbornylgruppen. Speziell geeignete Polymere oder Copolymere für diesen Zweck umfassen (Meth)acrylatpolymer oder -copolymere, die den gewünschten alizyklischen Anteil enthalten. Typische Beispiele geeigneter alizyklischer Anteile wurden oben zusammen mit den Strukturformeln derselben beschrieben.

Ferner kann das Molekulargewicht (Gewichtsmittel-Molekulargewicht M_w) der (Meth)acrylat- und anderen Film bildenden Polymer oder Copolymere, die in der Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung

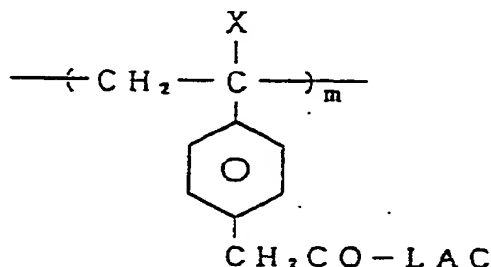
ung verwendet werden, stark variieren, und zwar abhängig von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise den gewünschten Eigenschaften der Resist-Muster. Im allgemeinen haben die hier verwendeten Polymere oder Copolymere in Molekulargewicht in dem Bereich von 2000 bis 1 000 000 oder mehr, bevorzugt 3000 bis 50 000.

Speziell enthalten die einen Film bildenden Polymere, die in vorteilhafter Weise bei der praktischen Realisierung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, die Polymere (1) bis (7), die im folgenden beschrieben werden, obwohl die vorliegende Erfindung auf diese Polymere nicht eingeschränkt ist. Es sei erwähnt, daß in den beschriebenen Formeln der den Film bildenden Polymere m die Zahl der Monomereinheiten oder sich wiederholender Einheiten angibt, die erforderlich sind, um das beabsichtigte Gewichtsmittel-Molekulargewicht zu erhalten, LAC den oben beschriebenen Lactonanteil der Formel (I) angibt und X irgendeinen Substituenten, wie ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie beispielsweise Chlorin und Bromin, eine niedrigere Alkylgruppe, wie beispielsweise Methyl und Ethyl, eine Cyanogruppe und andere wiedergibt.

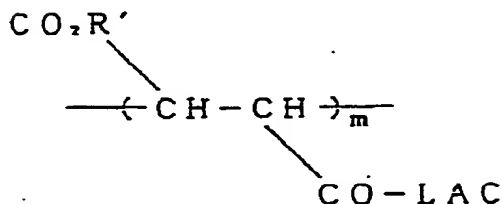
(1) (Meth)acrylatpolymer



(2) Vinylphenolpolymer

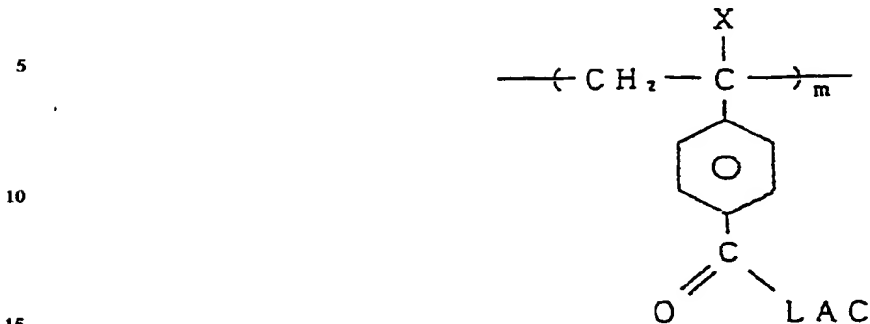


(3) Fumaratpolymer

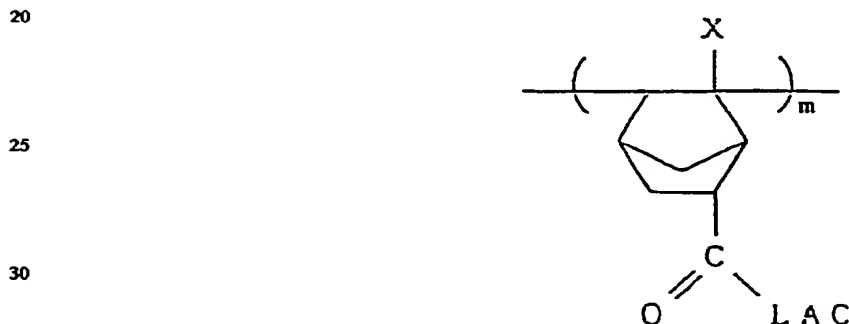


worin R' entweder LAC oder eine Alkoxygruppe wiedergibt, wie beispielsweise Methoxy, Isopropoxy oder t-Butoxy, eine Aryloxygruppe, wie beispielsweise Phenoxy oder Benzyloxy und andere.

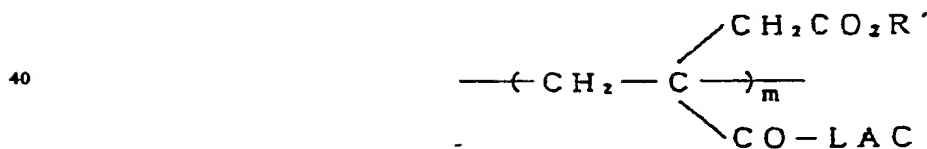
(4) Vinylbenzoatpolymer



(5) Norbornencarboxylatpolymer



(6) Itaconatpolymer



45 worin R' die oben definierte Bedeutung hat.

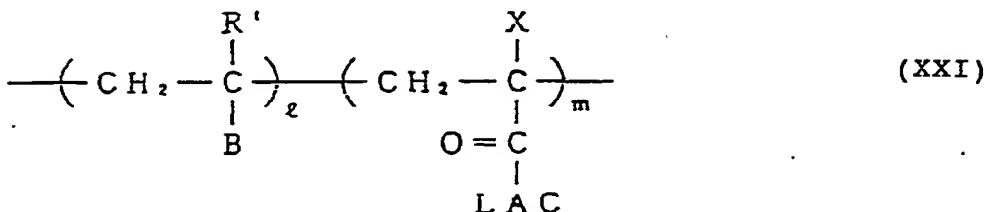
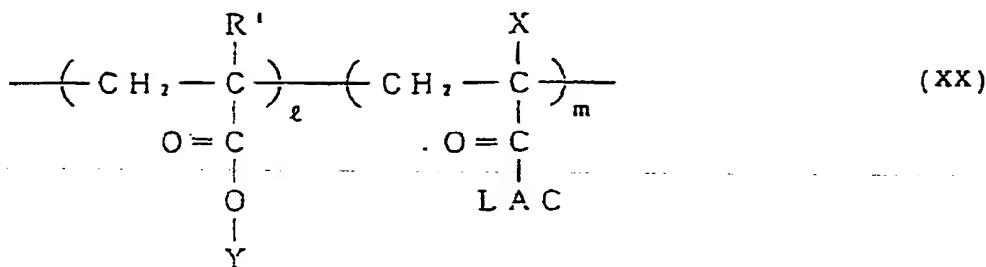
(7) Maleatpolymer



worin R' die oben angegebene Bedeutung hat.

Wie ferner aus der obigen Beschreibung in Verbindung mit den einen Film bildenden Verbindungen in der Form des Polymers oder Copolymers hervorgeht, kann die Monomereinheit (erste Monomereinheit), welche die Polymere (1) bis (7) darstellt, in Kombination mit einer oder mit mehreren geeigneten Monomereinheiten verwendet werden, welche die gleiche wie die genannte erste Monomereinheit ist oder verschieden davon ist, um irgend in gewünschtes Copolymer, wie beispielsweise ein Zwei-Komponenten-Copolymer, Terpolymer und ähnliches zu bilden.

Die einen Film bildenden Copolymere, die in vorteilhafter Weise bei der praktischen Realisierung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, enthalten, wenn sie unter Hinweis auf solche gezeigt sind, die auf den oben beschriebenen (Meth)acrylatpolymeren basieren, die Copolymere, die durch die folgenden Formeln (XX) und (XXI) wiedergegeben sind.



worin

R' ein Wasserstoffatom oder irgend einen Substituenten, wie beispielsweise ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder Methylgruppe, wiedergibt,

Y irgendeinen Substituenten, beispielsweise eine Alkylgruppe, wie t-Butyl, eine alizyklische Gruppe, wie beispielsweise Adamantyl, Norbornyl, Zyklohexyl und Trizyklo-[5.2.1.0]decan, wiedergibt,

B irgendeinen Substituenten wie beispielsweise eine Carbocyclogruppe wiedergibt,

l und m je ein molares Verhältnis jeder Monomereinheit wiedergeben und die Summe von l und m gleich 1 ist, und

X und LAC die oben angegebene Bedeutung haben.

Es sei ferner erwähnt, daß unter den oben aufgeführten (Meth)acrylatpolymeren die spezifischen (Meth)acrylatpolymere, die von den Erfindern gefunden wurden, das heißt (Meth)acrylatpolymere, welche (±)-mevalonische Lacton-(meth)acrylsäureester als eine gesetzmäßige Komponente davon enthalten, neu sind.

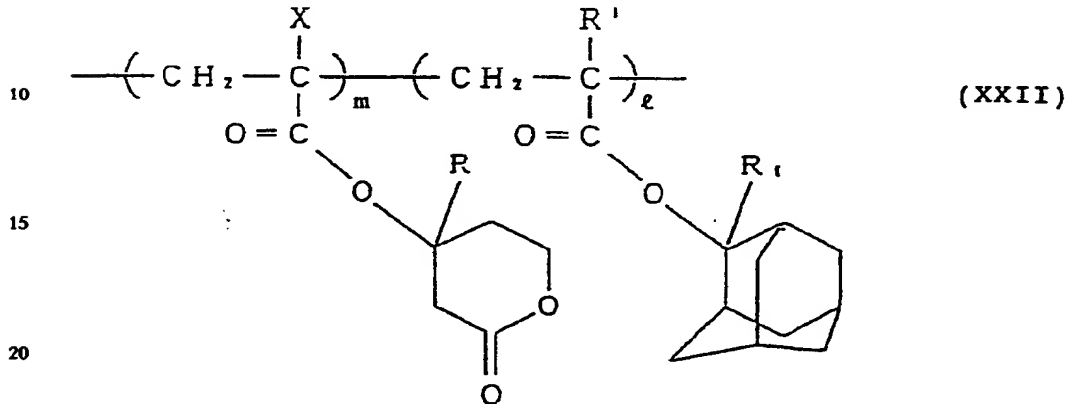
Diese und andere (Meth)acrylatpolymere als auch andere Polymere und Copolymere der vorliegenden Erfindung können entsprechend den herkömmlichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, die in der Polymer-Chemie gut bekannt sind. Beispielsweise können die (Meth)acrylatpolymere und Copolymere, die in den folgenden Beispielen im einzelnen beschrieben werden, in vorteilhafter Weise dadurch hergestellt werden, indem man eine freie Radikalen-Polymerisation von einem oder von mehreren Ausgangsmonomeren bei Vorhandensein von 2,2'-Azobisisobutylnitril (AIBN) als einen freien Radikalen-Initiator einleitet. In ähnlicher Weise können die einen Film bildenden Polymere und Copolymere, die verschieden sind von den (Meth)acrylatpolymeren und -copolymeren entsprechend den gut bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

Wenn die einen Film bildenden Polymere speziell in der Form von Copolymeren vorliegen, liegt ein Verhältnis oder Gehalt der Monomereinheit, welche den oben erwähnten Lactonanteil (A) der Formel (I) in der Gesamtmenge des Copolymers enthält, in bevorzugter Weise in dem Bereich von 20 bis 70 Gew.-%. Ein Gehalt von weniger als 20 Gew.-% sollte vermieden werden, da dieser keine zufriedenstellende Musterbildung der Resist-Beschichtung sicherstellt. Andererseits modifiziert ein Gehalt höher als 70 Gew.-% das Copolymer derart, daß es in einer Alkalilösung aufgelöst werden kann. In bevorzugter Weise liegt der Gehalt des Lactonanteils (A), der die Monomereinheit enthält, im Bereich von 30 bis 60 Gew.-%.

Darüber hinaus haben die Erfinder herausgefunden, daß dann, wenn das den Film bildende Copolymer in der Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet wird, es auch zu bevorzugen ist, das Copolymer so auszubilden, daß eine Monomereinheit des Copolymers die Einheit ist, welche die geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält und eine andere Monomereinheit, die mit der genannten Monomereinheit zu copolymerisieren ist, welche die zusätzliche geschützte alkali-lösliche Gruppe in der Struktur derselben aufweist, wie an früherer Stelle erwähnt wurde. Es kann nämlich das den Film bildende Copolymer eine zweite Monomereinheit enthalten, welche die zweite geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, und zwar zusätzlich zu einer ersten Monomereinheit, welche eine erste geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, wie beispielsweise die Carboxylgruppe, die mit dem Lactonanteil (A) geschützt ist, wobei eine solche Kombination von erster und zweiter Monomereinheit vorteilhaft bei der Ausbildung des den Film bildenden Copolymers angewandt werden kann, welches bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Es sei erwähnt, daß, wie früher dargelegt wurde, die oben erwähnte zweite Monomereinheit irgendeine gewünschte Struktur enthalten kann, wobei jedoch die zweite Monomereinheit in bevorzugter Weise die Monomereinheit ist, von der eine Seitenkette in zusätzliche Carboxylgruppe enthält, die ferner in geschützten Anteil enthält, der bei Wirkung einer Säure, die von einem Photosäure-Generators erzeugt wird, der ebenfalls in der Resist-Zusammensetzung enthalten ist, abgespalten werden kann, wobei der schützende Anteil in bevorzugter Weise der alizyklische Anteil (B) ist, wie beispielsweise der Anteil der oben aufgeführten Formel (II). In der zweiten Monomereinheit kann die zweite geschützte alkali-lösliche Gruppe irgendeine gewünschte Struktur enthalten und in bevorzugter Weise kann sie diejenige der obigen Formel (VII) sein.

Spezieller gesagt, enthalten die einen Film bildenden Copolymere, bei denen jede Monomereinheit die geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält und die in vorteilhafter Weise bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, das Copolymer, welches durch die folgende Formel (XXII) wiedergegeben ist:

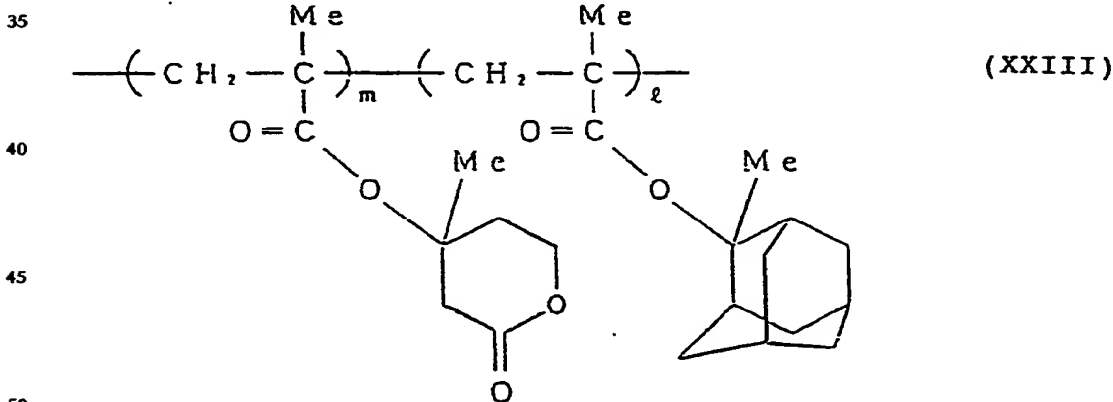
5



worin

25 R, R₁, R', X, m und l die oben angegebenen Bedeutungen haben, und die Substituenten R' und X, die an die Kohlenstoffatome der Hauptkette angehängt sind, die gleiche oder eine andere Bedeutung haben können und in bevorzugter Weise ein Wasserstoffatom oder eine niedrigere Alkylgruppe wie Methyl wiedergeben.

30 Demzufolge besteht das den Film bildende Copolymer, welches vorteilhafter bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, aus einem Copolymer von methacrylsäure (±)-Mevalonlacton und Methacrylsäure-2-Methyl-2-adamantyl, welches durch die folgende Formel (XXIII) wiedergegeben ist:



50 worin Me eine Methylgruppe wiedergibt mit der Maßnahme, daß der Substituent Me, der an ein Kohlenstoffatom der Hauptkette angehängt ist, ein Wasserstoffatom sein kann, wenn dies gewünscht wird, und worin m und l die oben angegebene Bedeutung haben. Bei dem oben erwähnten und bei anderen ähnlichen Copolymeren läßt sich ein stark verbesserter Widerstand gegen ein Trockenätzen (RIE-Widerstand) erreichen, da sie eine Adamantylgruppe in einem Esterabschnitt derselben enthalten. Wenn es ferner gewünscht wird, einen ausgezeichneten RIE-Widerstand zu erhalten, äquivalent demjenigen der herkömmlichen Novolak-Resist-Materialien, ist es erforderlich, den Gehalt der zweiten Monomereinheit einzustellen, das heißt die Methacrylsäure-2-methyl-2-adamantyleinheit in dem Copolymer auf ca. 50% pro Mol. Da ferner kein aromatischer Ring, der eine starke Absorption gegenüber einer Strahlung mit ultrakurzer Wellenlänge zeigt, in der Struktur des Copolymers enthält, kann das gewünschte Copolymer eine ausgezeichnete Transparenz gegenüber einer Strahlung in dem ultrakurzen Bereich (193 nm) aufweisen, wie beispielsweise ArF-Excimer-Laserlicht.

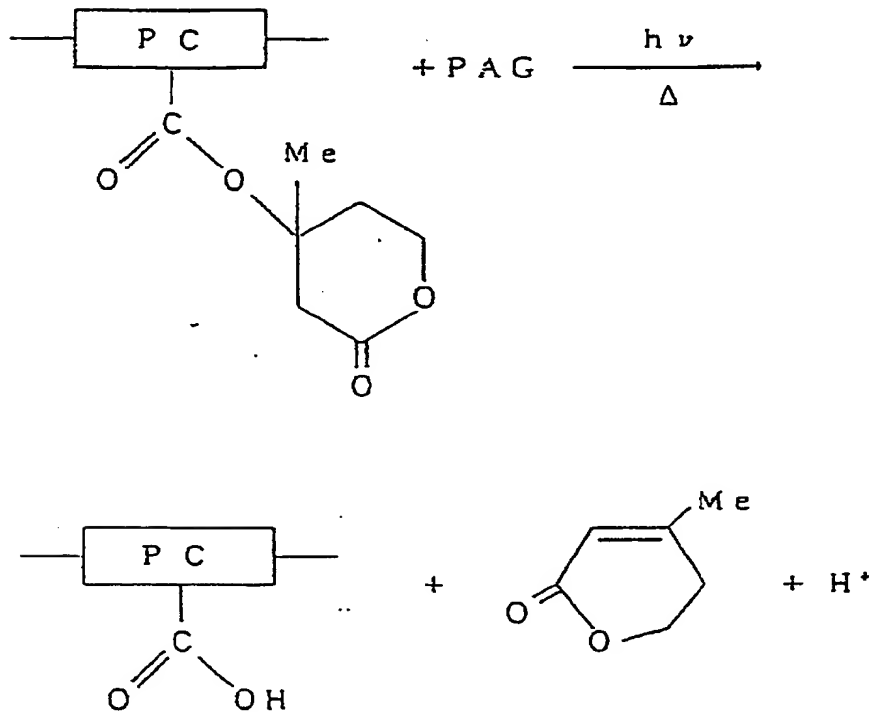
Bei dem oben erwähnten, einen Film bildenden Copolymer liegt im allgemeinen der Gehalt der ersten Monomereinheit, das heißt Methacrylsäure(±)-Mevalon-Lacton-Ester, bei ca. 20 bis 70 Gew.-%, noch bevorzugter bei ca. 30 bis 60 Gew.-%. Und im allgemeinen liegt der Gehalt der zweiten Monomereinheit, das heißt Methacrylsäure-2-methyl-2-adamantyl in dem beschriebenen Copolymer in bevorzugter Weise bei ca. 20 bis 80 Gew.-%, noch bevorzugter bei ca. 30 bis 70 Gew.-%. Wenn, wie an früherer Stelle erläutert wurde, jede Monomereinheit in einer Menge enthalten ist unter oder über der vorgeschriebenen Grenze, ergeben sich einig

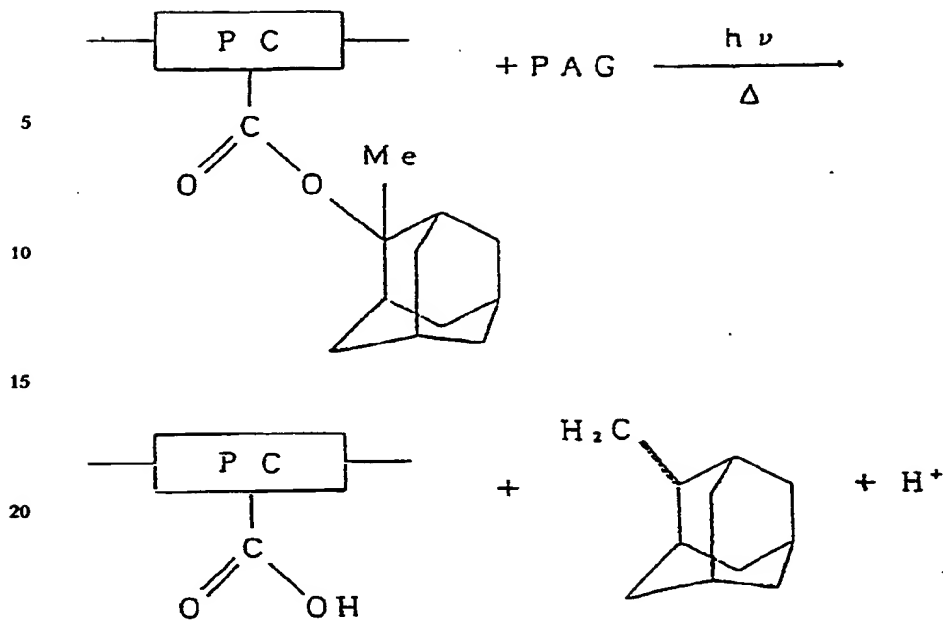
Nachteile, wie beispielsweise die Schwierigkeit, zufriedenstellende Resist-Muster zu erhalten und die belichteten Resist-Beschichtungen mit einer alkalischen Lösung zu entwickeln.

Zusätzlich ist der Mechanismus bei der chemischen Verstärkung des oben beschriebenen, einen Film bildenden Copolymers, welches die erste und die zweite Monomereinheit enthält, im wesentlichen identisch mit demjenigen des einen Film bildenden Polymers, welches in einer Seitenkette der Monomereinheit derselben die geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, das heißt die Carboxylgruppe, die mit dem Lactonanteil geschützt ist, wie oben beschrieben wurde, mit der Ausnahme, daß eine andere chemische Verstärkungsreaktion basierend auf der zweiten Monomereinheit zu der chemischen Verstärkungsreaktion hinzugefügt wird, die auf der ersten den Lactonanteil enthaltenden Monomergruppe basiert.

Es sind nämlich die (Meth)acrylatpolymere dafür bekannt, daß sie eine hohe Transparenz gegenüber einer Strahlung in dem tiefen Ultraviolettbereich haben. Da ferner keiner der zwei Esterabschnitte, die in der Struktur derselben enthalten sind, ein Chromophor enthält, welches einen großen Molarabsorptionskoeffizienten bei der Wellenlänge von 190 bis 250 nm zeigt, werden diese in Kombination mit einer spezifischen Verbindung verwendet, das heißt einem sog. "Photosäure-Generator" (PAG), der bei Absorption eines geeigneten Wertes der mustererzeugenden Strahlung zersetzt werden kann, wodurch eine Säure erzeugt wird, die die Esterabschnitte abspalten kann, können das Polymer des Methacrylsäure(±)-Mevalon-Lacton und von Methacrylsäure-2-methyl-2-adamantyl, das durch die obige Formel (XXIII) wiedergegeben ist, als ein hochempfindliches Resist-Material wirken, welches in vorteilhafter Weise der musterbildenden Strahlung ausgesetzt werden kann, und zwar im Bereich der tiefen ultravioletten Strahlung.

Nach der Belichtung der Resist-Beschichtung mit der musterbildenden Strahlung kann PAG in der Resist-Zusammensetzung der Resist-Beschichtung eine Energie von der das Muster bildenden Strahlung absorbieren und eine Säure erzeugen. Die von PAG erzeugte Säure kann katalytisch gegen das einen Film bildende Copolymer wirken, und zwar während der nach der Belichtung erfolgenden Ofentrocknung (PEB) der belichteten Resist-Beschichtung. Es werden somit die folgenden Reaktionen in den belichteten Bereichen der Resist-Beschichtung beobachtet:





Da bei dem oben beschriebenen, einen Film bildenden Copolymer eine funktionale Gruppe, die einfach bei Erhitzung der Zusammensetzung bei Vorhandensein eines Säurekatalysators abgespalten werden kann, in einen Esterabschnitt der Monomereinheiten des Copolymers eingeführt wurden, kann durch die Abspaltung der funktionalen Gruppe eine protonische Säure regeneriert werden, so daß dadurch die Empfindlichkeit erhöht werden kann. Da ferner eine Carboxylsäure nach der Abspaltung der funktionellen Gruppe erzeugt wird, weisen die belichteten Bereiche der Resist-Beschichtung eine gute Löslichkeit in einer Alkalilösung auf. Es kann nämlich die zu Beginn alkali-unlösliche Resist-Beschichtung mit einer Alkalilösung nach der Belichtung entwickelt werden, gefolgt von einem Erhitzen. Nach der Entwicklung sind die so erhaltenen Resist-Muster positiv arbeitend, da die belichteten Bereiche der Resist-Beschichtung mit der Alkalilösung aufgelöst und entfernt werden. Es sei auch erwähnt, daß ein Schwellen der Resist-Muster bei dem Musterherstellungsprozeß nach der vorliegenden Erfindung vermieden werden kann, da die Ausbildung der Resist-Muster aus einer Variation in der Polarität in dem Copolymer basiert.

Die Erfinder haben ferner gefunden, daß die chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung auch in bezug auf einen Lichtdurchlaßgrad definiert werden kann, der anhand einer 1 µm dicken Beschichtung der Resist-Zusammensetzung auf einem Quarzsubstrat bei einer Wellenlänge von 180 bis 300 nm gemessen wurde, das heißt in dem tiefen Ultraviolettbereich der Belichtungsstrahlung. Die Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zeigt in bevorzugter Weise einen Lichtdurchlaßgrad von wenigstens 30%, wenn über eine 1 µm dicke Beschichtung der Resist-Zusammensetzung auf einem Quarzsubstrat bei einer Wellenlänge von 180 bis 300 nm gemessen wird, das heißt in dem tiefen ultravioletten Bereich der Belichtungsstrahlung.

Die oben erwähnte Forderung hinsichtlich des Lichtdurchlaßgrades von wenigstens 30% bei der Belichtungswellenlänge ist bei dem Resist-Design von Wichtigkeit, das heißt die Konstitution der Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung. Demzufolge wird das bei der Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, von der erwartet wird, daß sie musterweise mit einer Strahlung in dem tiefen ultravioletten Bereich belichtet wird, erforderlich, eine erste Monomereinheit des Copolymers, welches in der Resist-Zusammensetzung enthalten sein soll, eine Monomereinheit zu verwenden, die wenigstens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, die nicht sich selbst betrifft bei irgendeiner Polymerisationsreaktion, sondern querverkettet sein kann, eine niedrige Absorption der Belichtungswellenlänge zeigt und die Fähigkeit hat, mit einer Acrylsäure oder einem Methacrylsäureester copolymerisiert zu werden, so daß der Lichtdurchlaßgrad des Copolymers bei der Belichtungswellenlänge (der Lichtdurchlaßgrad gemessen durch eine 1 µm dicke Resist-Beschichtung auf einem Quarzsubstrat; dabei bedeutet der "Lichtdurchlaßgrad", auf den im folgenden Bezug genommen wird, einen Wert, der unter dieser Bedingung gemessen wurde) 30% oder mehr beträgt. Es ist beispielsweise angebracht, Monomere zu verwenden, in denen kein aromatischer Ring enthalten ist, der die Fähigkeit hat, tiefe Ultraviolettstrahlung stark zu absorbieren und/oder Chromophor mit höherer Molarabsorptionsfähigkeit, wie beispielsweise eine konjugierte Doppelbindung.

Als eine Alternative zur Verwendung der den oben beschriebenen Lactonanteil (A) enthaltenden Polymere oder Copolymere, können die den alizyklischen Anteil (B) enthaltenden Polymere oder Copolymere bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung vorteilhaft verwendet werden. Die den Film bildenden Polymere oder Copolymere, die den alizyklischen Anteil (B) als einen schützenden Anteil für die alkali-lösliche Gruppe enthalten, können frei aus einer breiten Vielfalt von Polymeren oder Copolymeren ausgewählt werden, welche die oben beschriebenen Anforderungen befriedigen, abhängig von verschiedenen Faktoren, wie bei-

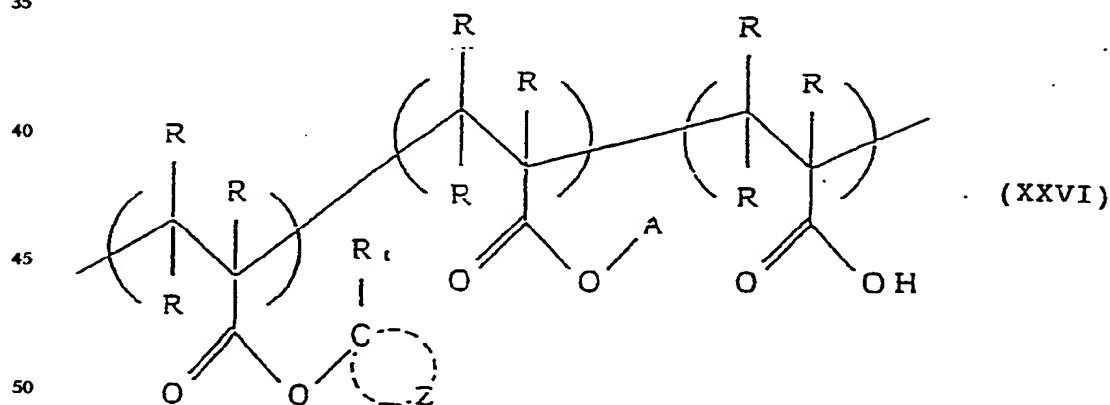
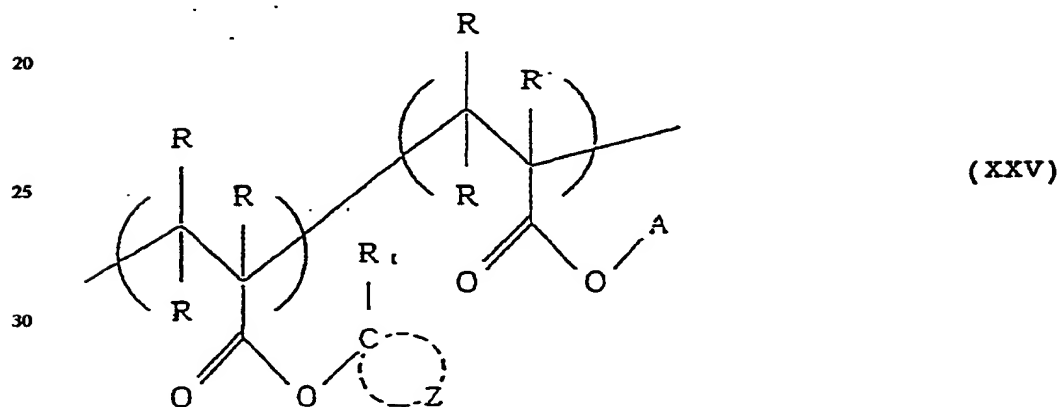
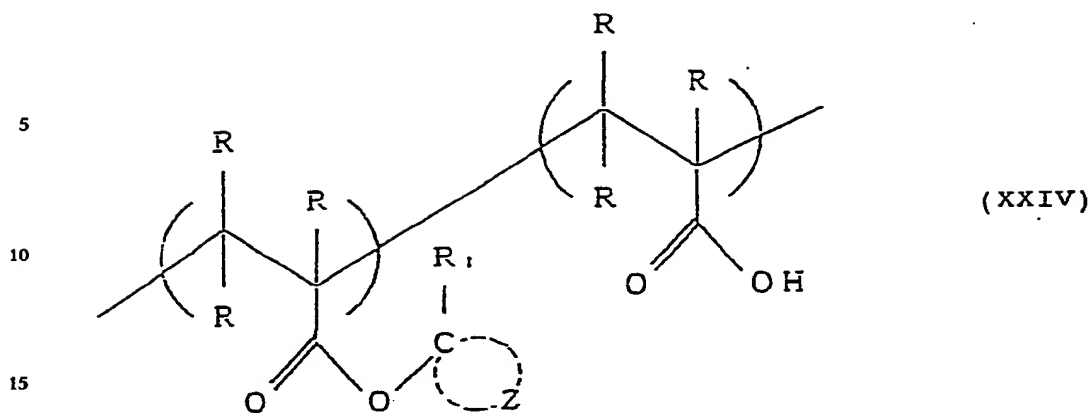
spielsweise den Eigenschaften der Resist-Muster. Geeignete, den Film bildenden Polymere oder Copolymere sind im allgemeinen identisch mit denjenigen, die oben in bezug auf die den Lactonanteil (A) enthaltenden Polymere oder Copolymere erwähnt wurden und einige typische Beispiele davon, obwohl diese nicht auf die unten aufgeführten beschränkt sind, umfassen solche, die eine Wiederholungseinheit derselben, (Meth)acrylsäure und Derivate davon, Itaconsäure und Derivate davon, Fumarsäure und Derivate davon, Styren-Substituenten und Derivate davon und andere enthalten. Diese sich wiederholenden Einheiten können allein oder in Kombination enthalten sein. Die Erfinder haben herausgefunden, daß die zuvor aufgelisteten sich wiederholenden Einheiten, wenn sie in das Polymer oder Copolymer eingeführt werden, merkliche Vorteile hinsichtlich der Herstellung des Polymers oder Copolymers und der Beschichtung aus der Resist-Zusammensetzung bieten, im Vergleich zu anderen herkömmlichen Polymeren oder Copolymeren.

Zusätzlich können, wenn dies gewünscht wird, die den Film bildenden Copolymere, die für die Verwendung bei der Erfindung gedacht sind, mit der sich bzw. den sich wiederholenden Einheit(en) zugeordnete eine oder mehrere andere sich wiederholende Einheit(en) aufweisen, wie beispielsweise Acrylonitrile, Olefine, Diene und Derivate davon, obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf diese sich wiederholenden Einheiten beschränkt ist.

Bei den einen Film bildenden Polymeren oder Copolymeren, die bei der Erfindung verwendet werden, ist es mehr zu bevorzugen, um eine gute Adhäsion der Resist-Zusammensetzung mit dem darunterliegenden Substrat oder Schicht zu erzielen, daß die Polymere oder Copolymere eine sich wiederholende Einheit enthalten, die für sich selbst in einer Alkalilösung lösbar ist, zusätzlich zu der wesentlichen Komponente, das heißt der alkali-löslichen Gruppe. Eine solche Kombination der sich wiederholenden Einheiten in der Polymeren oder Copolymeren befähigt die resultierende Resist-Zusammensetzung, mit einer Alkalilösung entwickelt zu werden, und zwar als eine Funktion einer geringeren Menge von Carboxylsäure, die aus der geschützten alkali-löslichen Gruppe ihren Ursprung hat, und anderen.

Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Resist-Zusammensetzung geschaffen, bei der eine einen Film bildende Verbindung als eine Hauptkomponente der Zusammensetzung in Form eines Copolymers vorliegt und wobei die sich wiederholenden Einheiten des Copolymers wenigstens eine sich wiederholende Einheit enthalten, die aus der sich wiederholenden Einheit ausgewählt ist, welche eine alkali-lösliche Gruppe in einer Seitenkette derselben enthält und wobei die sich wiederholende Einheit zusätzlich die geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, die nach der Wirkung einer Säure, welche durch einen Photosäure-Generator (PAG) erzeugt wird, in einer Seitenkette derselben abgespalten werden kann, und zwar zusätzlich zu der oben erwähnten sich wiederholenden Einheit, welche den alizyklischen Anteil (B) enthält.

Bevorzugt haben die den Film bildenden Copolymere, die bei der Resist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung nützlich sind, die strukturelle Einheit, die durch die folgenden Formeln (XXIV), (XXV) oder (XXVI) wiedergegeben ist:



worin

R die gleiche Bedeutung oder eine verschiedene haben kann und jedes ein Wasserstoff, Halogen oder ein substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette einer Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wiedergibt,

A einen schützenden Anteil wiedergibt, der nach der Wirkung der Säure freigesetzt werden kann, und

R₁ und Z jeweils die oben angeführte Bedeutung haben. Die substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette der Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und der schützende Anteil, der nach der Wirkung der Säure freigesetzt werden kann, wurden bereits in den obigen Absätzen definiert.

Die strukturelle Einheit, welche durch die oben angeführte Formel (XXIV) wiedergegeben ist, veranschaulicht das Einführen in die Struktur des Copolymers in Kombination einer schützenden Gruppe, die einen acyclischen Anteil, wie Adamantan oder Norbornan, enthält und die nach dem Aussetzen gegenüber einer Säure, die von einem Photosäure-Generator erzeugt wurde, abgespalten werden kann, und einer alkali-löslichen Carboxylsäuregruppe. Nach der Belichtung der Resist-Beschichtung mit einer ein Muster bildenden Strahlung kann ein belichteter Bereich der Resist-Beschichtung sanft in einer Alkalilösung als einem Entwickler aufgelöst werden, da das genannte Copolymer eine Säuregruppe in der Struktur desselben enthält. Ferner macht die Steuerung des Gehaltes der Säuregruppe in dem Copolymer die belichtete Resist-Beschichtung mit einem momentan standar-

disierten Alkalientwickler entwickelbar, wie beispielsweise einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH). In diesem Fall ist der Gehalt der die Carboxylsäure enthaltenden Einheit in dem Copolymer in bevorzugter Weise nicht geringer als 5% pro Mol und weniger als 2% pro Mol.

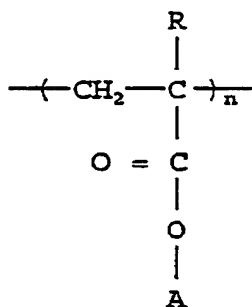
Ferner ist die strukturelle Einheit, die durch die oben angegebene Formel (XXV) wiedergegeben ist, ein Beispiel für das Einführen von in Kombination einer schützenden Gruppe, welche einen alizyklischen Anteil, wie beispielsweise Adamantan oder Norbornan, enthält und die nach dem Aussetzen einer Säure, welche von einem Photosäure-Generator erzeugt wurde, abspaltbar ist, und einer herkömmlichen schützenden Gruppe, die sich von der den alizyklischen Anteil enthaltenden schützenden Gruppe unterscheidet und die nach dem Aussetzen einer Säure, die ihren Ursprung aus dem Photosäure-Generator hat, abgespalten werden kann, in die Struktur des Copolymers.

Ferner ist die strukturelle Einheit, welche durch die oben angegebene Formel (XXVI) wiedergegeben ist, ein Beispiel für das Einführen von in Kombination einer schützenden Gruppe, welche einen alizyklischen Anteil, wie beispielsweise Adamantan oder Norbornan, enthält und nach dem Aussetzen einer Säure, die von einem Photosäure-Generator erzeugt wird, abspaltbar ist, einer herkömmlichen schützenden Gruppe, die sich von der genannten, alizyklischen Anteil enthaltenden schützenden Gruppe unterscheidet und die nach dem Aussetzen einer Säure, die ihren Ursprung von dem Photosäure-Generator hat, und einer alkali-löslichen Carboxylsäuregruppe in die Struktur des Copolymers. Wenn die Resist-Zusammensetzung, die das beschriebene Copolymer enthält, dafür bestimmt wird, bei einer Excimer-Lithographie unter Verwendung eines ArF-Excimer-Laserlichtes verwendet zu werden, welches eine Wellenlänge von 193 nm hat, und zwar als Belichtungsquelle, ist es wünschenswert, aromatische Ringe aus der herkömmlichen schützenden Gruppe auszuschließen, die als zweite Komponente eingeführt wird. Unter Verwendung der beschriebenen strukturellen Einheit wird es möglich, eine sanfte oder weiche Entwicklung der belichteten Resist-Beschichtung mit einem Alkalientwickler zu erzielen, selbst wenn die beabsichtigte Abspaltung der schützenden Gruppe aufgrund irgendeines Problems nicht induziert werden könnte.

Bei den oben aufgeführten strukturellen Einheiten der Formeln (XXIV), (XXV) und (XXVI) kann der Substituent R_1 Methyl, Ethyl und Halide derselben, wie beispielsweise Chlorid und Bromid, wie in den oben erwähnten Fällen enthalten. In ähnlicher Weise kann der Substituent A die oben beschriebenen herkömmlichen schützenden Gruppen enthalten, wie beispielsweise eine quaternäre Kohlenstoffgruppe oder β -Oxyketongruppe, wie beispielsweise t-Butyl, t-Amyl, 3-Oxyzyklohexyl und ähnliche. Darüber hinaus kann die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe, die durch die Atome Z vervollständigt ist, Adamantyl und Derivate davon enthalten, ebenso Norbornan und Derivate davon, Perhydroanthracen und Derivate davon, Perhydronaphthalen und Derivate davon, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und Derivate davon, Spiro[4.4]nonan und Derivate davon als auch Spiro[4.5]decan und Derivate davon, die oben in Verbindung mit den Strukturen derselben erwähnt wurden.

Die den Film bildenden Polymere oder Copolymere, die bei der vorliegenden Erfindung von Nutzen sind, werden weiter speziell unter Hinweis auf solche beschrieben, die eine Carboxylgruppe wie die alkali-lösliche Gruppe enthalten.

In bevorzugter Weise ist das den Film bildende Polymer ein (Meth)acrylatpolymer, welches durch die Formel (XXVII) wiedergegeben ist:



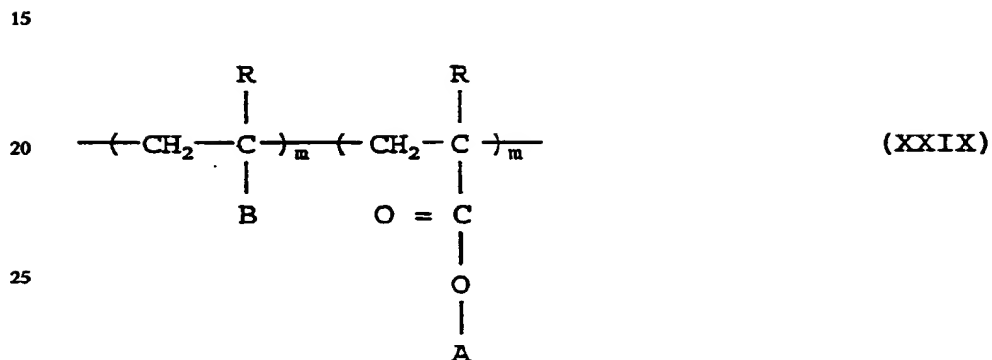
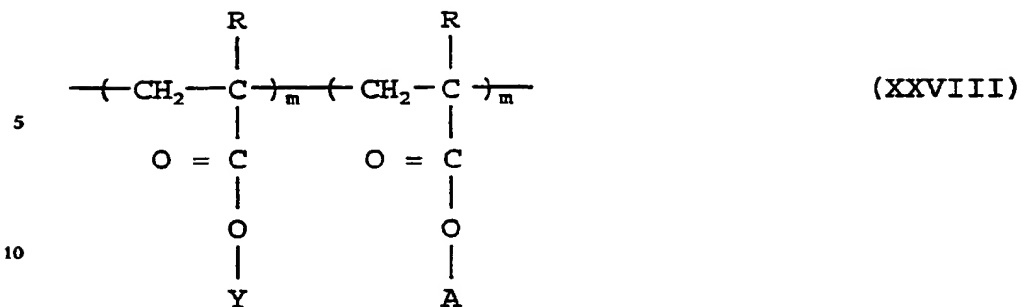
(XXVII)

worin

R ein Proton (Wasserstoff), Halogen oder eine substituierte oder nicht-substituierte Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl oder Methylol, wiedergibt,

A den oben erwähnten Anteilen (II) bis (VII) entspricht und eine geschützte alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe wiedergibt, wie beispielsweise Adamantyl, Norbornyl, Cyclohexyl, Tricyclo[5.2.1.0^{2,4}]decan und andere alizyklische Gruppen, die mit einer quaternären Kohlenstoffgruppe oder β -Oxyketongruppe geschützt sind, wie t-Butyl, t-Amyl, 3-Oxycyclohexyl und ähnliches, und n irgendeine positive ganze Zahl bedeutet.

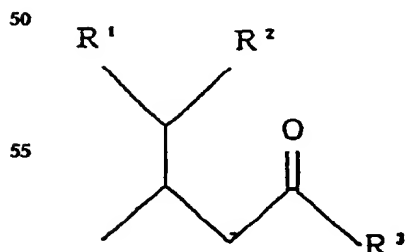
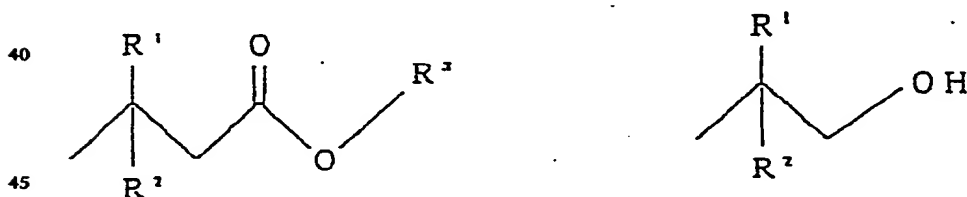
Und das den Film bildende Copolymer ist in bevorzugter Weise ein (Meth)acrylatcopolymer, welches durch die Formeln (XXVIII) oder (XXIX) wiedergegeben ist. Obwohl dies nicht gezeigt ist, kann das (Meth)acrylatpolymer durch die ähnliche Struktur wiedergegeben werden, mit der Ausnahme, daß die dritte sich wiederholende Einheit hinzugefügt ist.



30 worin

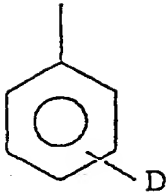
R, A und n jeweils die oben aufgeführten Bedeutung haben,

Y irgendeinen Substituenten wiedergibt, wie beispielsweise bevorzugt eine Alkylgruppe, beispielsweise t-Butyl und ähnliches, eine Ethergruppe, beispielsweise Phenoxy und ähnliche, eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe, beispielsweise Adamantyl, Norbornyl, Cyclohexyl, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan und ähnliche, oder die Gruppen, welche durch die folgenden Formeln wiedergegeben sind:



60 worin R¹, R² und R³ jeweils wiedergeben Wasserstoff, eine substituierte oder nicht-substituierte Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl oder Methylen oder andere, B irgendeinen Substituenten darstellt, beispielsweise bevorzugt eine Carboxylgruppe oder die Gruppe, welche durch die folgende Formel wiedergegeben ist:

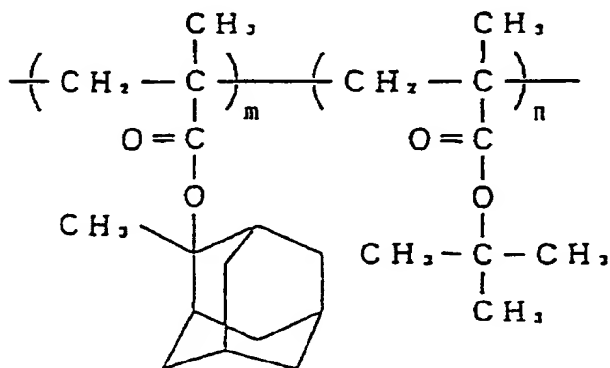
65



5

worin D angibt $-\text{OR}^4$, $-\text{COOR}^4$ oder $-\text{OCO}-\text{R}^4$, wobei R^4 in dem Substituenten D je Wasserstoff oder substituierter oder eine nicht-substituierter Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl, wiedergibt, und l und m je irgendeine positive ganze Zahl bedeuten.

Spezieller gesagt, enthalten die den Film bildenden Copolymere, die in vorteilhafter Weise bei der Erfindung verwendet werden, die folgenden Copolymere, obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf diese Copolymere eingeschränkt ist. Es sei in Verbindung mit den beschriebenen Strukturen darauf hingewiesen, daß m und n jeweils die oben angegebene Bedeutung haben.



(XXX)

20

25

30

35

40

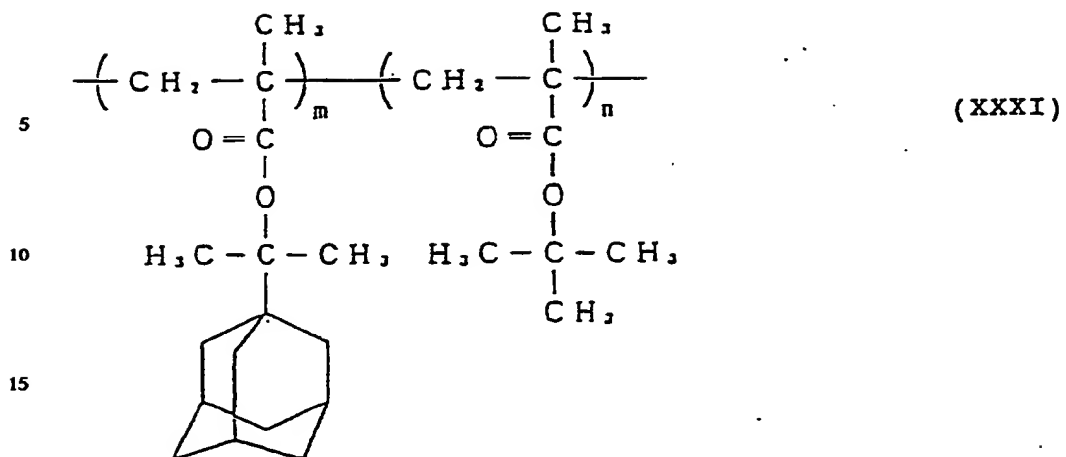
45

50

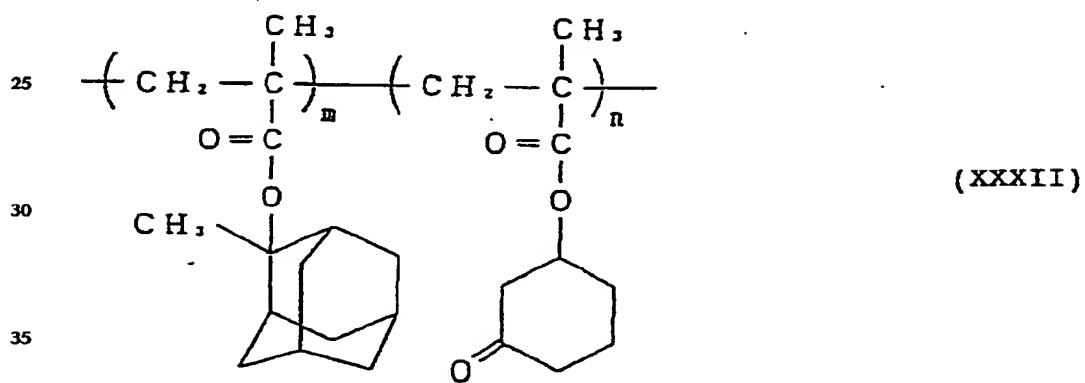
55

60

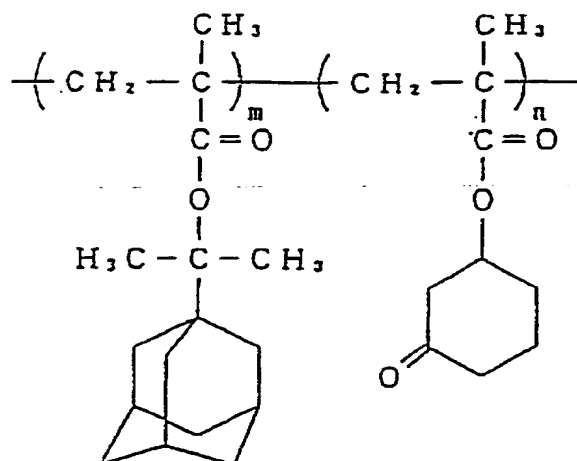
65



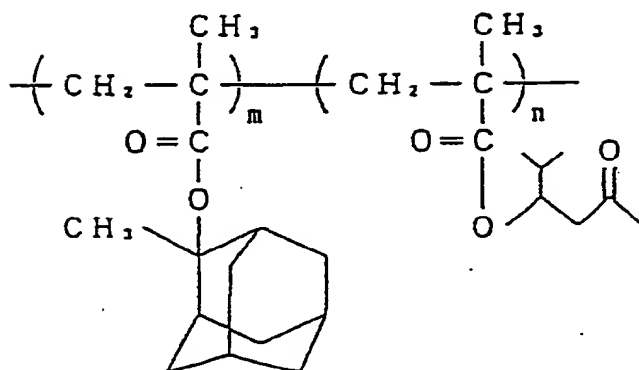
(XXXI)



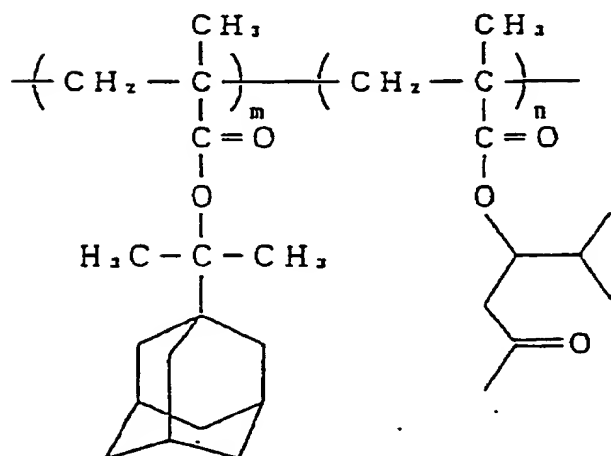
(XXXII)



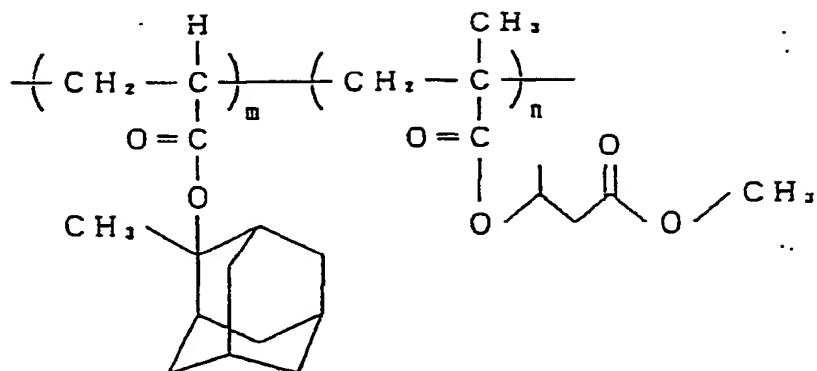
(XXXIII)



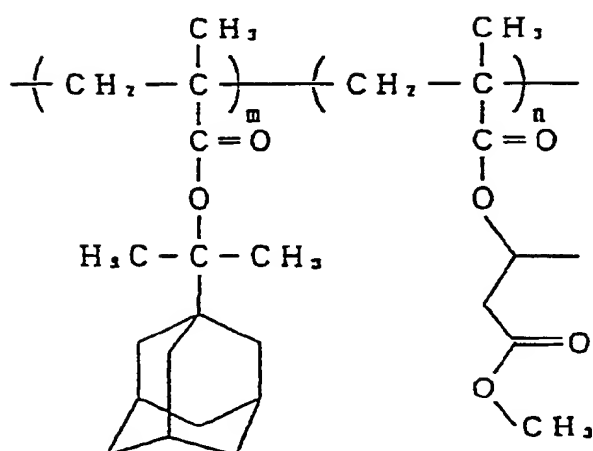
(XXXIV)



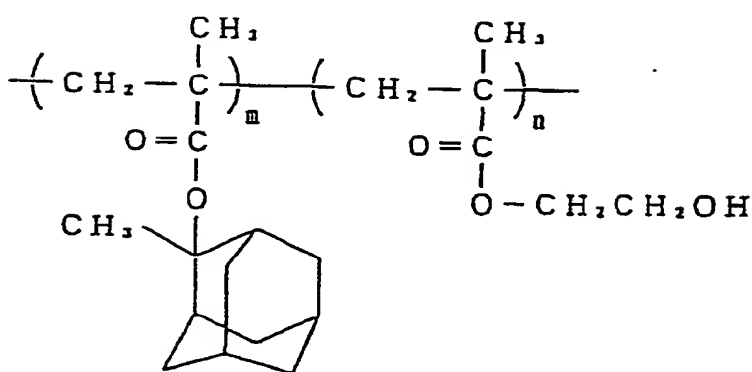
(XXXV)



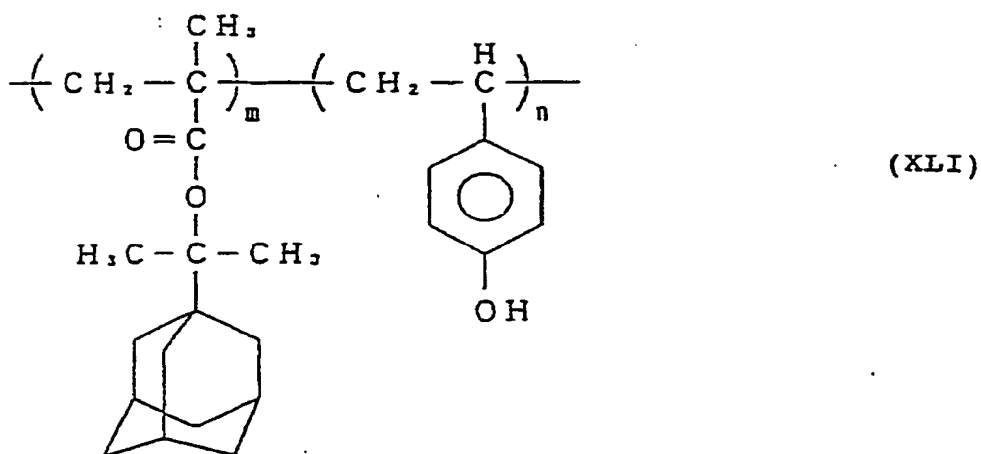
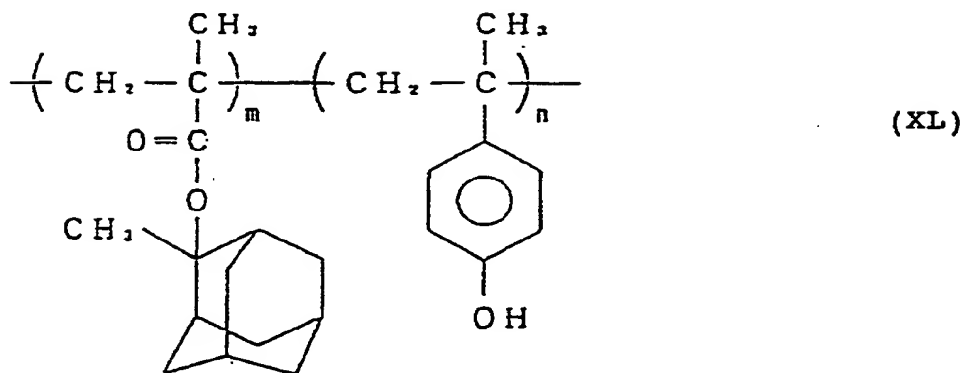
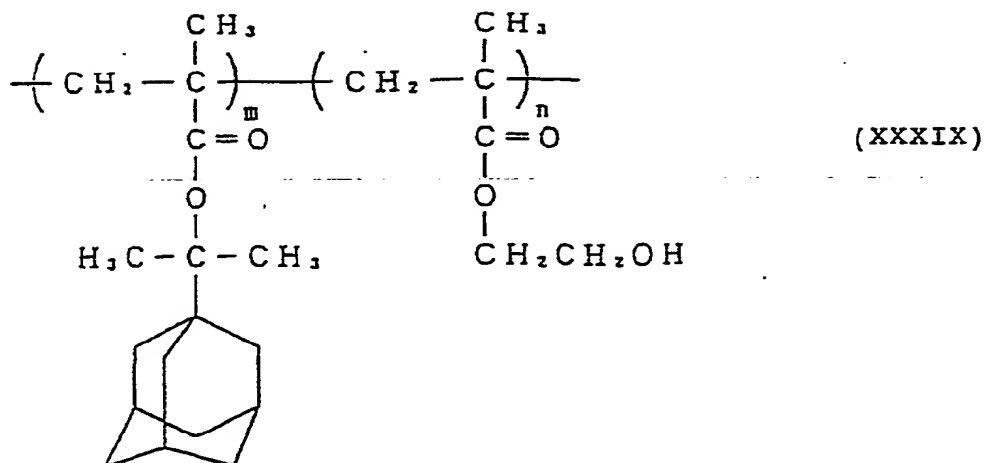
(XXXVI)

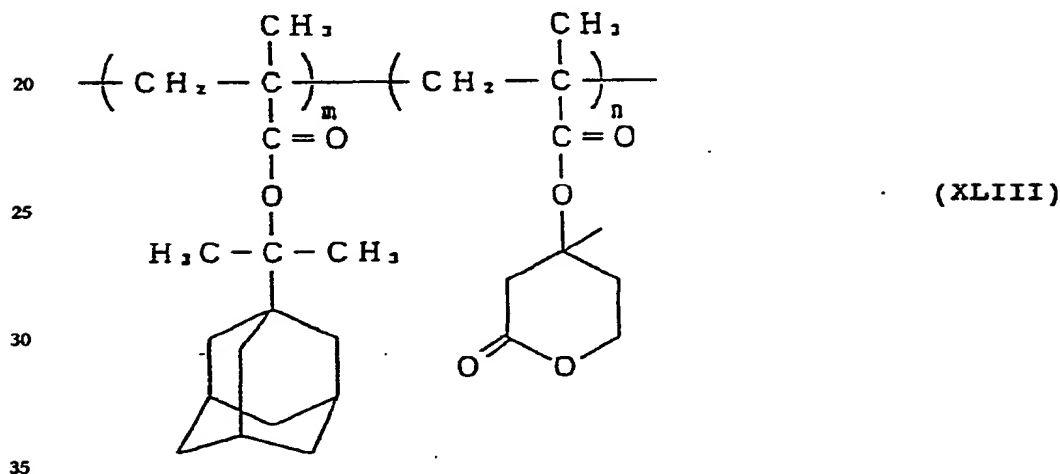
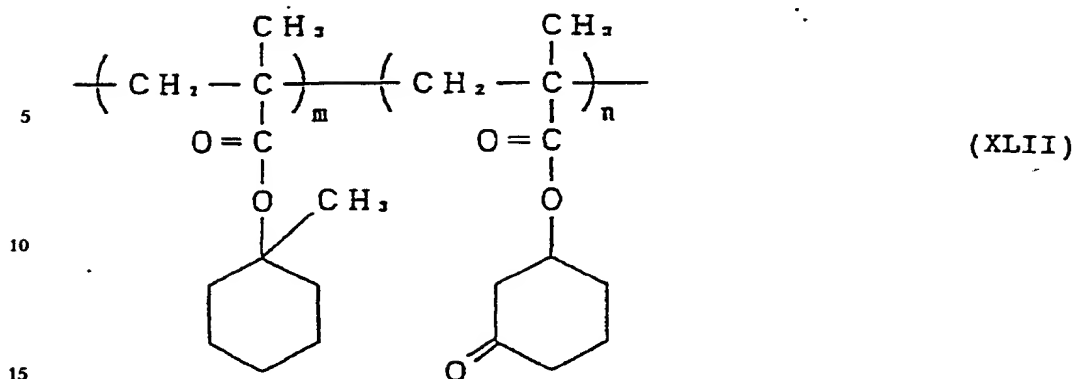


(XXXVII)



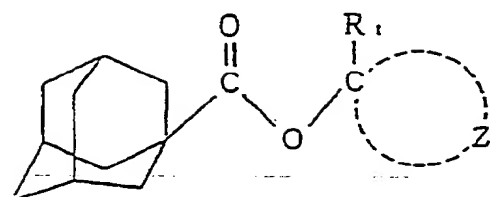
(XXXVIII)





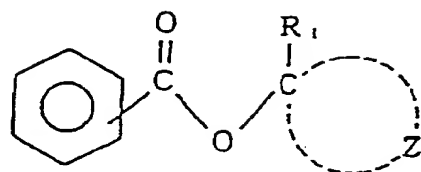
Zusätzlich können, wenn dies gewünscht wird, die oben beschriebenen, einen Film bildenden Polymere oder Copolymere alkali-lösliche Polymere oder Copolymere enthalten, wie beispielsweise Novolakharz, Phenolharz, Imidharz, ein Carboxylsäure enthaltendes Harz und ähnliche.

Darüber hinaus kann bei der praktischen Realisierung der vorliegenden Erfindung irgendeine unpolymerisierte Verbindung, die ein relativ niedriges Molekulargewicht hat (im folgenden als eine "nicht-polymere Verbindung" bezeichnet) für den gleichen Zweck verwendet werden anstelle der oben beschriebenen, einen Film bildenden Polymere oder Copolymere. Die nicht-polymeren Verbindungen, die hier verwendet werden, wie oben beschrieben wurde, enthalten irgendeine alkali-unlösliche und gegenüber Säure empfindliche Verbindung, die eine gute Löslichkeit in Alkali aufweist, wenn die geschützte alkali-lösliche Gruppe, die darin enthalten ist, mit Hilfe einer Säure aufgespalten wird, die ihren Ursprung aus dem Photosäure-Generator hat, der in Kombination mit der nicht-polymeren Verbindung verwendet wird. Die genannte, nicht-polymere Verbindung sollte jedoch eingeschränkt werden, insofern als deren geschützte alkali-lösliche Gruppe irgendeinen der oben erwähnten alicyclischen Anteile (B) der Formeln (II) bis (VII) enthält. Typische Beispiele geeigneter, einen Film bildender nicht-polymerer Verbindungen umfassen die folgenden Verbindungen, obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf diese Verbindungen eingeschränkt ist. Es sei darauf hingewiesen, daß bei den unten erwähnten allgemeinen Formeln R_1 , R_{11} , Z und n jeweils die oben aufgeführte Bedeutung haben.



(XLIV)

5

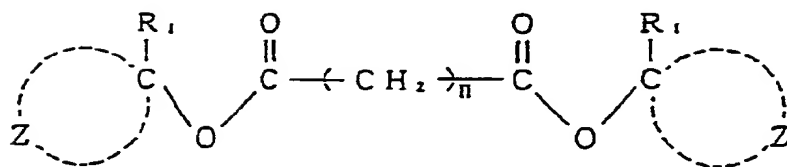


(XLV)

10

15

20



(XLVI)

25

30

35

40

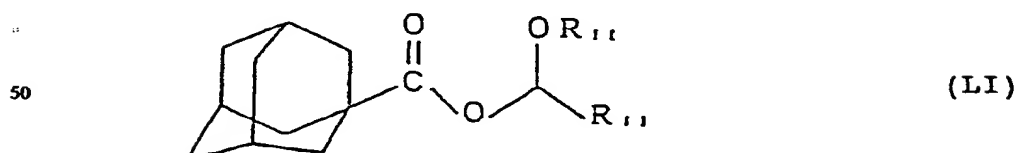
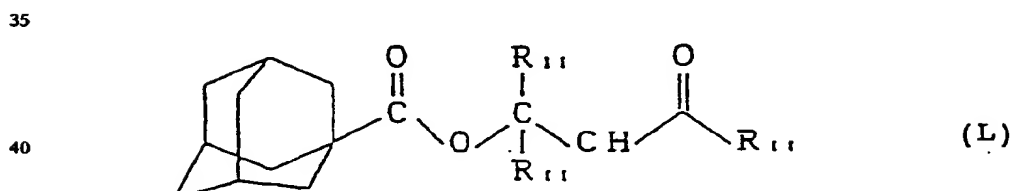
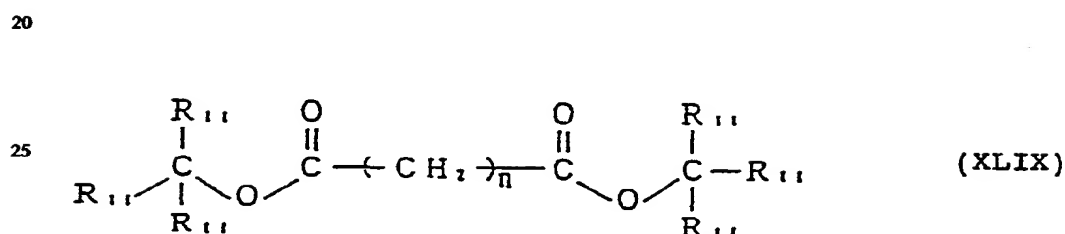
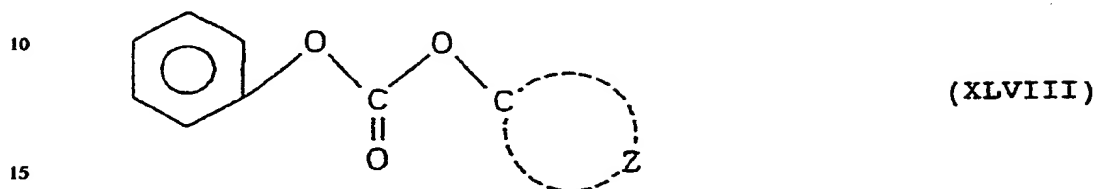
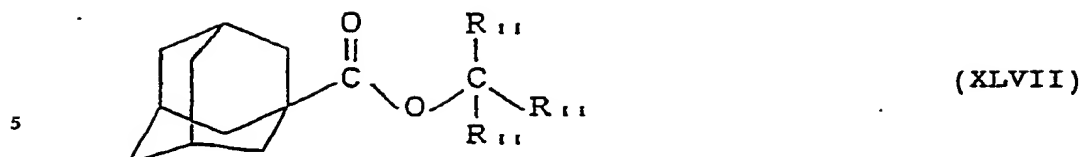
45

50

55

60

65



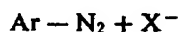
55 Diese nicht-polymeren Verbindungen können, wenn dies gewünscht wird, irgendeinen anderen geschützten Anteil enthalten, bei dem die schützende Gruppe mit Hilfe einer Säure abgespalten werden kann, um dadurch eine Carboxylsäure und andere alkali-lösliche Verbindungen zu erzeugen, beispielsweise tertiären Kohlenstoffester, wie t-Butylester, t-Amylester, α,α -Dimethylester und ähnliche, Acetalester, wie Tetrahydropyranylester und ähnliche, β -Oxyketoneester, wie 3-Oxyzyklohexylester und ähnliche.

60 Da diese nicht die erwarteten Resist-Eigenschaften zeitigen, wenn sie alleine verwendet werden, müssen die oben erwähnten nicht-polymeren Verbindungen in Kombination mit irgendeinem alkali-löslichen Polymer oder Copolymer verwendet werden. Typische Beispiele von geeigneten alkalilöslichen Polymeren oder Copolymeren umfassen Novolakharze, Phenolharze, Imidharze, Carboxylsäure enthaltende Harze und ähnliche, obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf diese Harze beschränkt ist. Das Mischverhältnis der nicht-polymeren Verbindung mit dem alkali-löslichen Polymer oder Copolymer kann weitläufig variiert werden, abhängig von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der verwendeten nicht-polymeren Verbindung, den erwarteten Resist-Eigenschaften und anderen Faktoren.

65 Bei der chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung wird der Photosäure-

re-Generator (PAG), der zersetzt werden kann, bei Belichtung mit einer ein Muster bildenden Strahlung, um dadurch eine Säure zu erzeugen, die ein Abspalten eines schützenden Anteils der geschützten alkali-löslichen Gruppe zu bewirken, in Zuordnung mit der oben beschriebenen, einen Film bildenden Verbindung verwendet, wie einem filmbildenden Polymer oder Copolymer als auch einer nicht-polymeren Verbindung. Der Photosäure-Generator, der hier verwendet wird, kann irgendein herkömmliches Agens sein, welches gut bekannt ist als ein Photosäure-Generator (PAG) in der Resist-Chemie, nämlich Verbindungen, die eine Protonsäure erzeugen können, nachdem die Beschichtung der Resist-Zusammensetzung mit einer musterbildenden Strahlung belichtet wurde, wie beispielsweise einer Ultraviolettstrahlung, einer entfernten Ultraviolettstrahlung, einer Vakuum-Ultraviolettstrahlung, einem Elektronenstrahl, Röntgenstrahlen und Laserlicht. Typische Beispiele des Photosäure-Generators, die in geeigneter Weise bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, umfassen verschiedene Verbindungen, die im folgenden beschrieben werden, obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf diese Verbindungen eingeschränkt ist.

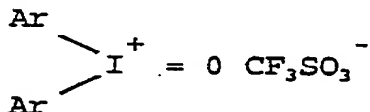
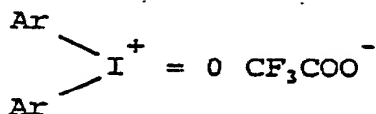
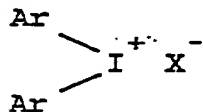
(1) Diazonsalze, welche durch die folgende Formel wiedergegeben sind:



worin

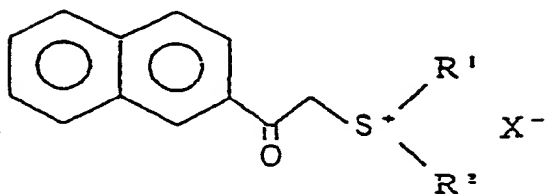
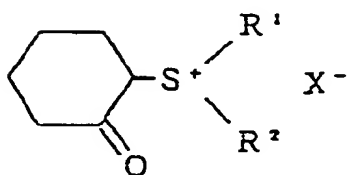
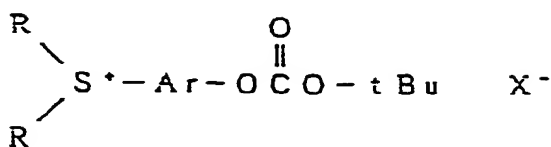
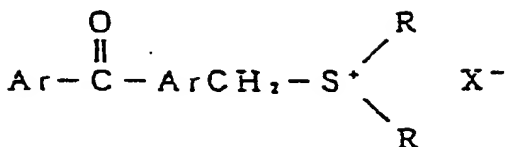
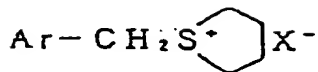
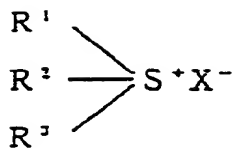
Ar eine substituierte oder nicht-substituierte aromatische Gruppe wiedergibt, beispielsweise eine Phenylgruppe oder eine Phenylgruppe, die mit Halogen, wie Chlorin, Bromin, Iodin oder Fluorin, Alkyl, wie Methyl oder t-Butyl, Aryl oder andere Substituentengruppen substituiert ist, oder eine substituierte oder nicht-substituierte alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe, und X ein Halogen, BF_4 , BF_6 , PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , CF_3SO_3 , ClO_4 oder ein Anion von organischen schwefligen Säuren wiedergibt.

(2) Iodoniumsalze, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben sind:



worin Ar und X die oben aufgeführte Bedeutung haben.

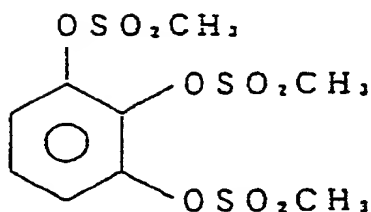
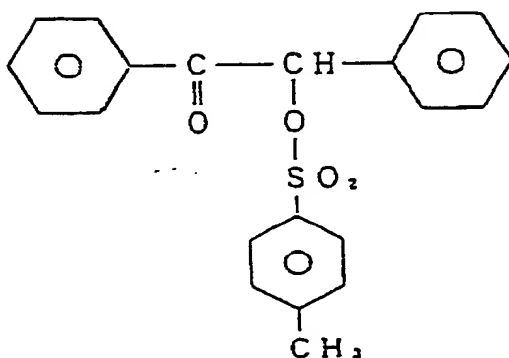
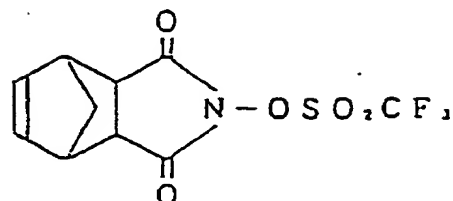
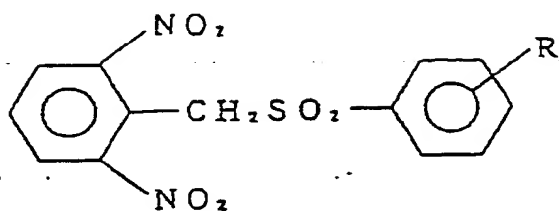
(3) Sulfonsalze, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben sind:



worin R, R¹, R², R³, Ar und X jeweils die oben angeführte Bedeutung haben und beispielsweise R Methyl ist und R¹, R² und R³ je Phenyl ist und tBu gleich t-Butyl ist.

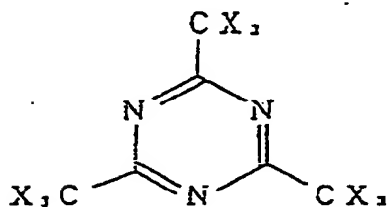
(4) Sulfoester, der durch die folgenden Formeln wiedergegeben ist:

Ar - COCH₂SO₃ - Ar



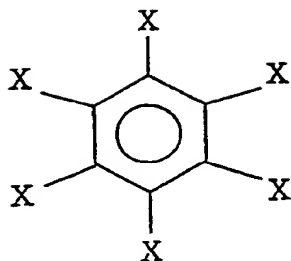
worin Ar und R die oben angeführte Bedeutung haben.

(5) Oxazolderivate, die durch die folgende Formel wiedergegeben sind:



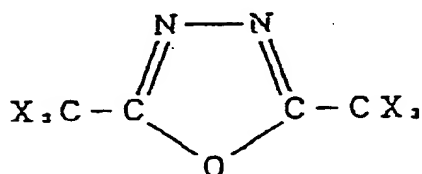
worin X die oben angeführte Bedeutung hat, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten -CX₃ ein substituiertes oder nicht-substituiertes Aryl oder Alkenyl ist.

(6) Halide, die durch die folgende Formel wiedergegeben sind:



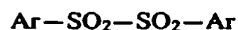
worin X die oben aufgeführte Bedeutung hat.

(7) s-Triazinderivate, die durch die folgende Formel wiedergegeben sind:



worin X die oben angeführte Bedeutung hat, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten $-CX_3$ ein substituiertes oder nicht-substituiertes Aryl oder Alkenyl ist.

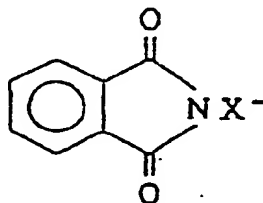
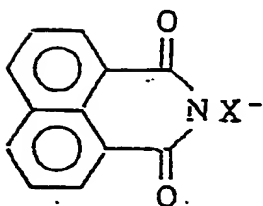
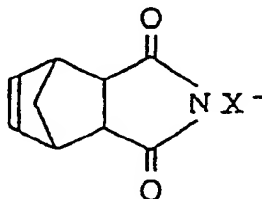
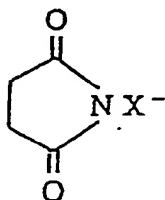
(8) Disulfonderivate, die durch die folgende Formel wiedergegeben sind:



worin

Ar die oben angeführte Bedeutung hat.

(9) Imidverbindungen, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben sind:

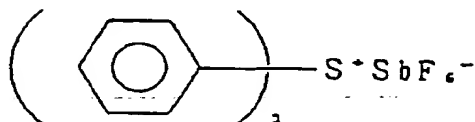


worin X die oben definierte Bedeutung hat.

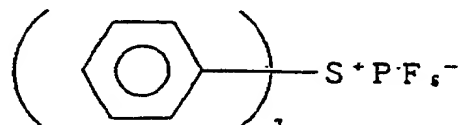
(10) Andere, wie beispielsweise Oximsulfonat, Diazonaphtoquinon, Benzointosylat und ähnliche.

Spezieller gesagt, können einige der oben beschriebenen Verbindungen durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:

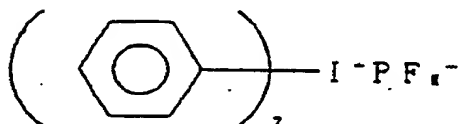
Triphenylsulfon-Hexafluoroantimonat



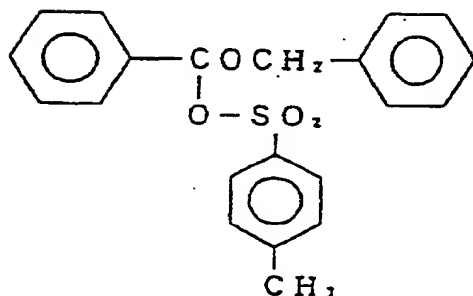
Triphenylphosphonium-Hexafluorophosphat



Diphenyliodo-Hexafluorophosphat



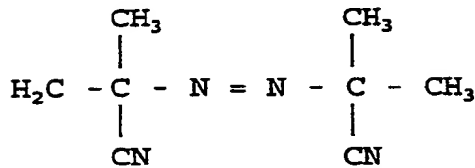
Benzoin-Tosylat



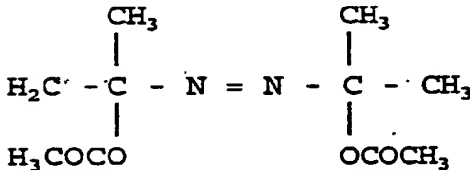
Der Gehalt der PAG-Verbindungen in der Resist-Zusammensetzung kann weit variiert werden, abhängig von Faktoren, wie der Säurefreigabefähigkeit der PAG-Verbindung, die verwendet wird, dem Wert der ein Muster bildenden Strahlung und ähnlichem. Der Gehalt der PAG-Verbindungen in der Resist-Zusammensetzung liegt in bevorzugter Weise in dem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der den Film bildenden Verbindung. Ein Gehalt von mehr als 50 Gew.-% sollte vermieden werden, da dies keine zufriedenstellende Musterbildung sicherstellt aufgrund der übermäßigen Absorption der ein Muster bildenden Strahlung. Noch bevorzugter liegt der Gehalt der PAG-Verbindungen in der Resist-Zusammensetzung im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, speziell bei 1 bis 15 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der den Film bildenden Verbindung.

Unter Verwendung der oben beschriebenen, einen Film bildenden Verbindung als Hauptkomponente und des oben beschriebenen Photosäure-Generator (PAG), kann die chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung durch herkömmliche Verfahren hergestellt werden, die in der Resist-Chemie gut bekannt sind. Die Resist-Lösung wird in bevorzugter Weise in Form einer Lösung vorgesehen. Wenn beispielsweise die den Film bildende Verbindung, welche die Resist-Zusammensetzung darstellt, das oben erwähnte Polymer oder Copolymer ist, so ist vorzuziehen, daß geeignete Monomere für die Verwendung bei der Ausbildung des Polymers oder Copolymers zuerst in Gegenwart eines geeigneten Polymerisationsinitiators polymerisiert werden, gefolgt von einem Hinzufügen des Photosäure-Generators in die Lösung des resultierenden Polymers oder Copolymers, um dadurch die Resist-Lösung zu schaffen. Die Bedingungen für die Polymerisation und die Initiatoren, die verwendet werden, können aus einer breiten Vielfalt von bekannten Bedingungen und Initiatoren frei ausgewählt werden. Typische Beispiele für geeignete Polymerisationsinitiatoren umfassen beispielsweise die folgenden Verbindungen:

AIBN (Azobisisobutyronitril)



MAIB (Dimethyl-2,2-Azobisisobutylat)



Bei der Herstellung der Resist-Lösung kann irgendein organisches Lösungsmittel verwendet werden, um die den Film bildende Verbindung und den Photosäure-Generator aufzulösen. Das verwendete organische Lösungsmittel kann weitreichend variieren, abhängig von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der verwendeten Resist-Zusammensetzung, den Beschichtungsbedingungen und ähnlichem, und typische Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind, obwohl die vorliegende Erfindung darauf nicht beschränkt ist, Ethyllactat, Methylamylketon, Methyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Propylenglycolmethyletheracetat (PGMEA), Diacetoalkohol, Zyklohexanon, Ethylpyrovicat und ähnliches Lösungsmittel. Diese organischen Lösungsmittel können alleine oder, wenn dies gewünscht wird, in Form einer Mischung von zwei oder mehreren Lösungsmitteln verwendet werden. Die Menge des verwendeten organischen Lösungsmittels ist nicht eingeschränkt, es wird jedoch bevorzugt, daß das Lösungsmittel in einer Menge verwendet wird, die ausreichend ist, um eine Resist-Beschichtung vorzusehen, die eine gewünschte Schichtdicke hat und eine Viskosität zum Auftragen hat, wie beim Schleuderbeschichten.

Bei der Herstellung der Resist-Lösung kann, wenn dies gewünscht wird, ein Hilfs-Lösungsmittel zusätzlich zu dem oben erwähnten organischen Lösungsmittel verwendet werden (im folgenden als "Haupt-Lösungsmittel" bezeichnet). Das Hilfs-Lösungsmittel ist nicht erforderlich, wenn die Resist-Komponenten einfach in dem Haupt-Lösungsmittel aufgelöst werden können, wenn jedoch die Resist-Komponenten schwer in dem Haupt-Lösungsmittel aufgelöst werden können, kann das Hilfs-Lösungsmittel das Auflösen der Resist-Komponenten in dem Haupt-Lösungsmittel unterstützen. Vorteilhafte Hilfs-Lösungsmittel sind, obwohl keine Einschränkung auf die unten aufgeführten Lösungsmittel besteht, Butylacetat, γ -Butyllacton, Propylenglycolmethylether und ähnliche Lösungsmittel. Im allgemeinen werden diese Hilfs-Lösungsmittel in bevorzugter Weise in einer Menge von ca. 1 bis 30 Gew.-% verwendet, bevorzugter in einer Menge von ca. 10 bis 20 Gew.-% in bezug auf das Haupt-Lösungsmittel.

Gemäß einem anderen Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf einen neuartigen Prozeß zur Herstellung von Resist-Mustern, speziell positiv arbeitenden Resist-Mustern auf einem herzustellenden Substrat, wobei der Prozeß die folgenden Schritte umfaßt:

Aufschichten der chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung auf das Substrat;

selektives Belichten der Beschichtung der Resist-Zusammensetzung, die bei dem Beschichtungsschritt hergestellt wurde, mit einer ein Muster bildenden Strahlung, die eine Säure aus dem Photosäure-Generator in der Resist-Zusammensetzung erzeugen kann;

Erhitzen oder Ofentrocknen der belichteten Resist-Beschichtung auf eine Temperatur, bei der ein Abspalten des schützenden Anteils der geschützten alkali-löslichen Gruppe in der den Film bildenden Verbindung in der Resist-Zusammensetzung induziert wird; und

Entwickeln der erhitzten Resist-Beschichtung mit einem Alkalientwickler.

In bevorzugter Weise wird bei dem beschriebenen Prozeß zur Ausbildung der Resist-Muster zusätzlich zu der nach der Belichtung erfolgenden Ofentrocknung (PEB = Post-Exposure Baking), die nach der musterweisen Belichtung der Resist-Beschichtung durchgeführt wird, die Resist-Beschichtung einem anderen Erhitzungsvorgang oder Ofentrocknungsprozeß unterworfen, das heißt einer "Vor-Ofentrocknung" ("prebaking"). Es wird, mit anderen Worten, bevorzugt, daß der Musterherstellungsprozeß der vorliegenden Erfindung ferner den Schritt der Erhitzung der Resist-Beschichtung umfaßt, und zwar vor der Belichtung derselben mit der musterbildenden Strahlung.

In noch bevorzugterer Weise umfaßt der Musterherstellungsprozeß nach der vorliegenden Erfindung die folgenden Schritte:

Schleuderbeschichten der Resist-Zusammensetzung von einer Lösung derselben in einem organischen Lösungsmittel auf das Substrat, um eine Resist-Beschichtung mit einer Dicke von 0,1 bis 200 μm auszubilden;

Vor-Ofentrocknen der Resist-Beschichtung bei 60 bis 160°C für 60 bis 180 Sekunden;

selektives Belichten der vor-Ofengetrockneten Resist-Beschichtung mit einer musterbildenden Strahlung aus einem Excimer-Laser oder einer tiefen UV-Quelle;
Ofentrocknen nach der Belichtung der belichteten Resist-Beschichtung bei 60 bis 150°C für 60 bis 120 Sekunden;
und

Entwickeln der ofengetrockneten Resist-Beschichtung mit einem Alkalientwickler, um dadurch die positiven Resist-Muster auszubilden.

Der Mustererzeugungsprozeß nach der vorliegenden Erfindung, der die oben erläuterten bevorzugten Ausführungsformen umfaßt, kann in einer Weise ausgeführt werden, basierend auf herkömmlichen lithographischen Prozessen. Es sollen im folgenden eine Reihe von Herstellungsschritten beschrieben werden, die in vorteilhafter Weise bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung angepaßt werden können. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung nicht auf die beschriebenen Schritte eingeschränkt ist und daß demzufolge Abwandlungen und Änderungen bei dem beschriebenen Prozeß der vorliegenden Erfindung vorgenommen werden können, ohne dadurch den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Zuerst wird die Resist-Zusammensetzung auf ein herzustellendes Substrat aufgeschichtet, um dadurch die Resist-Beschichtung mit einer vorbestimmten Dicke auszubilden. Das hierbei verwendete Substrat kann irgendein herkömmliches Substrat sein, welches auf dem Gebiet der Halbleitervorrichtungen und anderer Vorrichtungen verwendet wird, und typische Beispiele geeigneter Substrate umfassen ein Siliziumsubstrat, ein Glassubstrat, ein SOS-Substrat, ein nicht-magnetisches Substrat, wie beispielsweise ein Keramiksubstrat und ähnliches. Wenn es gewünscht wird, kann das Substrat zusätzlich eine oder mehrere Überlagerungsschichten, wie beispielsweise eine Polysiliziumschicht, eine Oxidschicht, beispielsweise Siliziumoxidschicht, eine Nitridschicht, beispielsweise Siliziumnitridschicht, eine metallene Schicht, beispielsweise eine Aluminiumschicht, eine Isolierzwischenschicht, magnetische Schicht und ähnliches aufweisen. Ferner kann das Substrat und/oder die überlagerte Schicht bzw. überlagerten Schichten irgendwelche Elemente, wie beispielsweise Verdrahtung oder Schaltungen, enthalten, die darin ausgebildet sind. Um darüber hinaus die Adhäsionsfestigkeit der Resist-Beschichtung an dem Substrat zu erhöhen, kann eine Oberfläche des Substrats einer herkömmlichen hydrophoben Behandlung unterworfen werden. Typische Beispiele in der Chemie, die für diese Behandlung vorteilhaft verwendet werden, sind 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) und ähnliche.

Das Aufschichten der Resist-Zusammensetzung kann aus einer Resist-Lösung heraus vorgenommen werden, welche die gleiche Zusammensetzung enthält, wie sie in den vorausgegangenen Abschnitten dargelegt wurde. Die Resist-Lösung kann in bevorzugter Weise über die Substratoberfläche durch eine Schleuderbeschichtung aufgebracht werden, obwohl andere herkömmliche Beschichtungsverfahren, wie beispielsweise eine Rollenbeschichtung, Tauchbeschichtung, angewandt werden können, wenn dies gewünscht wird. Die Schichtdicke der Resist-Beschichtung liegt in bevorzugter Weise in dem Bereich von ca. 0,1 bis 200 µm und sie liegt in bevorzugter Weise in dem Bereich von ca. 0,1 bis 1 µm für die KrF-Lithographie. Wenn darüber hinaus die verwendete Resist-Zusammensetzung eine einen alicyclischen Anteil (B) enthaltende Verbindung enthält, ist es allgemein zu bevorzugen, daß die Schichtdicke in dem Bereich von ca. 0,3 bis 2,0 µm liegt. Es sei jedoch erwähnt, daß die Schichtdicke der Resist-Beschichtung variiert werden kann, und zwar abhängig von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise die beabsichtigte Verwendung der resultierenden Resist-Muster.

Die Resist-Beschichtung, die auf dem Substrat ausgebildet wird, wird allgemein und in bevorzugter Weise vorofengetrocknet (prebaked), und zwar bei einer Temperatur von ca. 60 bis 160°C, bevorzugter bei ca. 60 bis 100°C, für ca. 60 bis 120 Sekunden, bevor eine selektive Belichtung der Beschichtung mit der musterbildenden Strahlung erfolgt. Das Vor-Ofentrocknen kann unter Verwendung irgendeiner Heizeinrichtung ausgeführt werden, die in herkömmlicher Weise bei dem Resist-Prozeß angewandt wird. Geeignete Heizeinrichtungen umfassen beispielsweise eine heiße Platte, einen Infrarot-(IR)-Heizofen, einen Mikrowellenheizofen und ähnliches.

Wenn zusätzlich eine Deckschichtlage oder Schutzschicht über die Resist-Beschichtung aufgebracht werden soll, so ist es empfehlenswert, durch Schleuderbeschichtung eine Lösung aus Olefinharz über die Resist-Beschichtung aufzubringen, gefolgt von einem Ofentrocknen der Olefinbeschichtung bei einer Temperatur von ca. 100°C.

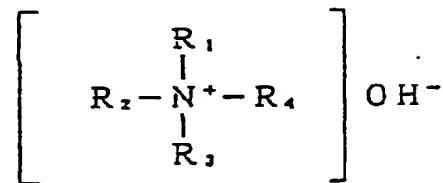
Als nächstes wird die optional vor-Ofengetrocknete Resist-Beschichtung selektiv mit einer musterbildenden Strahlung in herkömmlichen Belichtungsanordnungen oder Ausrichteinrichtungen belichtet. Geeignete Belichtungsanordnungen umfassen im Handel erhältliche Vorrichtungen, wie beispielsweise Ultraviolett(fernes UV, tiefes UV oder Vakuum-UV)-Belichtungsanordnungen, Röntgenstrahl-Belichtungsanordnungen, Elektronenstrahl-Belichtungsanordnungen und Excimer-Schrittschaltvorrichtungen als Beispiel. Die Bedingungen der Belichtung können variiert werden, um die optimale Bedingung in jedem Prozeß auszuwählen, wobei verschiedene Faktoren in Betracht gezogen werden. Speziell kann bei der praktischen Ausführung der vorliegenden Erfindung, wie sich aus den obigen Erläuterungen erkennen läßt, die musterbildende Belichtung in vorteilhafter Weise unter Verwendung eines Excimer-Lasers durchgeführt werden, wie beispielsweise eines KrF-Lasers (Wellenlänge von 248 nm) und eines ArF-Lasers (Wellenlänge von 193 nm), als Belichtungsquelle. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß der Ausdruck "Strahlung", der hier verwendet ist, irgendeine Strahlung bedeutet, und zwar von den verschiedenen verfügbaren Lichtquellen, wie beispielsweise UV-Strahlung, ferne UV-Strahlung, tiefe UV-Strahlung, Vakuum-UV-Strahlung, Elektronenstrahlung (EB), Laserlicht und ähnliches. Als Ergebnis der selektiven Belichtung wird der Photosäure-Generator (PAG) in den belichteten Bereichen der Resist-Beschichtung zerlegt und somit ist die belichtete Resist-Beschichtung nun bereit, sich von dem Substrat bei dem anschließenden Entwicklungsschritt unter Verwendung eines Alkalientwicklers aufzulösen.

Nach der Vervollständigung der selektiven Belichtung wird die belichtete Resist-Beschichtung auf einer Heizeinrichtung erhitzt, wie beispielsweise einer heißen Platte. Wie oben erwähnt wurde, wird das Aufheizen als Nachbelichtungs-Ofentrocknen (PEB) bezeichnet und das PEB wird in bevorzugter Weise bei einer Temperatur

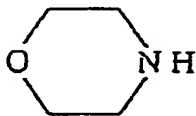
durchgeführt, die ausreichend ist, um ein Abspalten der schützenden Gruppe von der geschützten alkali-löslichen Gruppe in der den Film bildenden Verbindung in der Resist-Beschichtung bei Vorhandensein einer katalytischen Säure zu bewirken, die aus dem Photosäure-Generator erzeugt wird. Das PEB kann in einer Weise ähnlich derjenigen gemäß dem oben beschriebenen Vor-Ofentrocknen ausgeführt werden und es kann im allgemeinen bei einer Temperatur von ca. 60 bis 160°C, bevorzugt ca. 100 bis 150°C, für ca. 30 bis 240 Sekunden durchgeführt werden. Wenn ferner die Resist-Beschichtung in Kombination mit einer oberen Abdeckschicht verwendet wird, wird vorgeschlagen, die obere Abdeckschicht in irgendeiner geeigneten Weise abzutrennen oder zu entfernen, wie beispielsweise durch Verwendung eines organischen Lösungsmittels, und zwar nach dem PEB und vor der Entwicklung.

Als letzten Schritt des vorliegenden Prozesses wird die erhitzte Resist-Beschichtung mit einer Alkalilösung entwickelt, wie beispielsweise einer wässrigen Alkalilösung oder einer Alkohol-Alkalilösung als ein Entwickler entsprechend irgendeinem herkömmlichen Verfahren. Geeignete Geräte für die Verwendung für diesen Entwicklungsschritt umfassen gut bekannte Entwicklungsvorrichtungen, wie beispielsweise einen Schleudentwickler (spin developer), eine Tauch-Entwicklungsvorrichtung und eine Sprüh-Entwicklungsvorrichtung.

Typische Beispiele der Alkalilösung, die als Entwickler geeignet ist, umfassen eine wässrige oder alkoholische Lösung von Hydroxiden oder Metallen, die zu der Gruppe I und II des periodischen Systems gehören wie beispielsweise Potassiumhydroxid oder eine wässrige oder alkoholische Lösung von organischen Basen, die frei sind von Metallionen, wie beispielsweise Tetraalkylammoniumhydroxid, wobei typische Beispiele davon im folgenden beschrieben werden, und zwar unter Hinweis auf die chemischen Formeln derselben. Wenn es ferner gewünscht wird, so kann die Alkalilösung, die als Entwickler verwendet wird, zusätzlich irgendwelche Additive enthalten, wie beispielsweise ein oberflächenaktives Agens, um den resultierenden Entwicklungseffekt zu verbessern. Wenn es ferner geeignet ist, wie die Erfinder in der oben erwähnten ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 7-23053 vorgeschlagen haben, kann der hier verwendete Entwickler eine wässrige oder alkoholische Lösung sein, die als Entwickler eine Ammoniumverbindung enthält, welche durch die folgende Formel wiedergegeben ist:



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein können und jedes eine substituierte oder nicht-substituierte Alkylgruppe von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wiedergibt, wobei eine Morpholinverbindung durch die folgende Formel wiedergegeben ist:



oder eine Mischung davon. Die Ammoniumverbindung, die als Entwickler nützlich ist, umfaßt, obwohl diese nicht auf die unten aufgeführten Beispiele beschränkt ist:

Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH),

Tetraethylammoniumhydroxid (TEAH),

Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAH),

Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH)

oder ähnliche. Noch bevorzugter kann Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) als Entwickler verwendet werden.

Der Entwickler wird in Wasser oder Alkohol, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol und ähnlichem aufgelöst, um eine Entwicklerlösung zu erhalten. Die Konzentration des Entwicklers in der Entwicklerlösung kann weit variieren, sie liegt jedoch im allgemeinen in dem Bereich von ca. 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt in dem Bereich von ca. 0,1 bis 10 Gew.-%. Die Entwicklungszeit kann auch weitläufig variieren, sie liegt jedoch im allgemeinen bei ca. 1 bis 5 Minuten, bevorzugt bei ca. 1 bis 3 Minuten. Als Ergebnis der Entwicklung werden die belichteten Bereiche der Resist-Beschichtung aufgelöst und von einer Oberfläche des Substrats entfernt, so daß dadurch die gewünschten positiven Resist-Muster entsprechend dem Belichtungsmuster ausgebildet werden. Schließlich werden die resultierenden Resist-Muster mit deionisiertem Wasser gewaschen und gemäß einer herkömmlichen Art getrocknet.

Wie aus der obigen Beschreibung hervorgeht und den angeführten Arbeitsbeispielen gemäß der vorliegenden Erfindung, wird es möglich, feine positive Resist-Muster mit einer guten Empfindlichkeit herzustellen, die für eine praktische Verwendung geeignet sind und kein Aufquellen zeigen. Wenn ferner die den Film bildende Verbindung als eine Hauptkomponente der Resist-Zusammensetzung aus einem den Film bildenden Copolymer gebildet ist, bei dem das spezifische Monomer-Gerüst in eine Monomereinheit eingefügt ist und gleichzeitig die genannte Monomereinheit mit einer anderen Monomereinheit copolymerisiert ist, welche zwei oder mehr

alicyklische oder polycyclische Kohlenwasserstoffgruppen enthält, wird es möglich, effektiv Resist-Muster mit einer hohen Empfindlichkeit bei Belichtung mit einer ultrakurzwelligigen Strahlung, wie einem ArF-Excimer-Laserlicht, auszubilden. Wenn ferner das verwendete, den Film bildende Copolymer eine zweite Monomereinheit enthält, mit einer Seitenkette, die eine Carboxylgruppe enthält, die mit einer zweiten schützenden Gruppe (Estergruppe) geschützt ist, zusätzlich zu einer ersten Monomereinheit, die eine Seitenkette besitzt, die eine Carboxylgruppe aufweist, welche mit einer ersten schützenden Gruppe (Estergruppe) geschützt ist, wird es, da sowohl die erste als auch die zweite Estergruppe, die die Carboxylgruppen schützen, bei der säure-katalytischen Reaktion abgespalten werden können, möglich, auf leichte Weise eine hohe Empfindlichkeit und Auflösung zu erhalten, und zwar verglichen mit den herkömmlichen Resist-Zusammensetzungen. Darüber hinaus kann ein solches, einen Film bildendes Copolymer auch eine Resist-Zusammensetzung mit hoher Empfindlichkeit schaffen, die geeignet ist, für eine Belichtung mit einer ultrakurzwelligigen Strahlung, wie beispielsweise dem ArF-Excimer-Laserlicht, wenn die zweite Monomereinheit desselben beispielsweise eine polycyclische Kohlenwasserstoffgruppe enthält, wie eine Adamantylgruppe, wodurch ein hoher Widerstand gegen RIE sichergestellt wird und wobei das Copolymer selbst keinerlei Chromophor enthält, das einen großen Absorptionskoeffizienten im tiefen Ultraviolettbereich zeigt.

Zusätzlich zu diesen Vorteilen bei der Verwendung der beschriebenen chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung und einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung der spezifischen Ammoniumverbindung oder Morpholinverbindung als Entwickler in Kombination mit der Verwendung der spezifischen Resist-Zusammensetzung, wird es möglich, die Abschälerscheinung oder Reißbildung von Resist-Mustern zu reduzieren, wodurch eine stabile Eigenschaft der Musterherstellungsscharakteristika ermöglicht wird. Es sei erwähnt, daß die kombinierte Verwendung der spezifischen Resist-Zusammensetzung und des spezifischen Entwicklers wirksam ist, um die Kompatibilität der Resist-Zusammensetzung mit dem Entwickler und die Lösbarkeit der Resist-Zusammensetzung in dem Entwickler zu steuern, wodurch die Spannung gemildert wird, die während der Entwicklung erzeugt wird. Da ferner die in der Resist-Beschichtung während der Entwicklung erzeugte Spannung auf einen mäßigen Wert reduziert werden kann, wird es möglich, stabil Musterzeugungseigenschaften zu erhalten. Ferner können bei Verwendung der Resist-Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung feine Resist-Muster stabil erzeugt werden, und zwar aufgrund des erweiterten Rahmens der Belichtung zusätzlich zu der verbesserten Adhäsion der Resist-Muster an der darunterliegenden Schicht oder dem Substrat. Wenn darüber hinaus eine Belichtungsmaske für ein selektives Abschirmen der mustererzeugenden Strahlung in Übereinstimmung mit dem Schaltungsmuster, welches gedruckt werden soll, bei dem Belichtungsschritt verwendet wird, wird es möglich, ein positives Resist-Muster zu erzeugen, welches exakt dem Muster der Belichtungsmaske entspricht, es wird nämlich eine unerwünschte Ausweitung des Musters in dem resultierenden Resist-Muster effektiv verhindert. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Vorteile speziell auf der Verwendung der spezifischen, einen Film bildenden Verbindungen basieren, welche die alkali-lösliche Gruppe enthalten, die mit dem beschriebenen Lactonanteil (A) oder alicyclischen Anteil (B) geschützt ist, wobei ein Kohlenstoffatom, welches die Ringstruktur desselben darstellt, mit einer geeigneten niedrigeren Alkylgruppe R_1 substituiert ist, wobei der schützende Anteil (A) oder (B) direkt oder indirekt, das heißt über wenigstens ein Verbindungsatom mit der alkalilöslichen Gruppe verbunden ist.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung soll unter Hinweis auf die beigegeführten Arbeitsbeispiele beschrieben werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die hier enthaltenen Beispiele lediglich der Erläuterung dienen und die vorliegende Erfindung in keiner Weise einschränken.

Beispiel 1

In einen in ausreichender Weise getrockneten 100 ml-Volumen Eigewächs-gestalteten Glaskolben, der einen TeflonTM-beschichteten Rührstab enthielt, wurden 30 ml wasserfreies Methylen-Chlorid, 6 g (46,1 mMol) von (\pm)-Mevalon Lacton und 4,82 g (46,1 mMol) von Methacryloylchlorid eingefüllt und der Inhalt in dem Glaskolben wurde bei 0°C in einer trockenen Stickstoffatmosphäre umgerührt. Zu der resultierenden Lösung wurden 5,1 g (50,4 mMol) von Triethylamin und 10 mg von N,N-Dimethylaminopyridin hinzugefügt und die Mischung wurde bei 0°C für eine Stunde gerührt. Nachdem die Verflüchtigung der Ausgangsmaterialien durch eine Dünnschicht-Chromatographie bestätigt wurde, wurde die Reaktionslösung in einen 300 ml-Volumen Trenn-Trichter überführt und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die getrennte wäßrige Phase wurde mit Methylenchlorid dreimal extrahiert. Es wurde eine organische Phase abgetrennt, mit einer gesättigten Lösung aus Natriumchlorid gewaschen und über einem wasserfreien Natriumsulfat getrocknet. Die getrocknete organische Phase wurde durch ein Filterpapier gefiltert und es wurde ein Lösungsmittel in dem Filtrat bei einem verminderten Druck ausdestilliert. Es wurde somit ein braunes Öl erhalten. Das Öl wurde mit Hilfe einer Silicagel-Chromatographie gereinigt, um ein farbloses und transparentes Ölprodukt zu erhalten und zwar (\pm)-Mevalon Lacton-Methacrylat, bei einer Ausbeute von 94 g (65%).

Die Ergebnisse der Analyse des so erhaltenen Produktes waren wie folgt:

¹H NMR (CDCl₃, δ , J in Hz): 6,05, 5,58 (je 1H), 4,44 – 4,35 (2H, m), 3,19 (1H, d, J = 17,5), 2,62 (1H, m), 2,60 (1H, d, J = 17,5), 2,03 (1H, m), und 1,91, 1,66 (j 3H, s). Die Zeichen s, d und m in Klammern geben jeweils wieder ein "Singlett", "Duplett" und in "Multipl tt".

Ferner waren die Ergebnisse der IR Analyse des Produktes wie folgt:

IR (Kbr, neat, cm⁻¹): 2980 (w), 1743 (s), 1714 (s), 1271 (m), 1173 (s), 1161 (s) und 1074 (m). Die in Klammern gesetzten Zeichen s, m und w sind Abkürzungen für jeweils "stark", "Mittel" und "schwach".

Beispiel 2

In einen ausreichend getrockneten 100 ml-Volumen Eigewächs-gestalteten Glaskolben, der einen TeflonTM-beschichteten Rührstab enthielt, wurden 5,94 g (30 mMol) von (\pm)-Mevalon Lacton Methacrylat hinzugefügt, welches bei dem Beispiel 1 hergestellt wurde, 5,04 g (30 mMol) von Zyklohexyl-Methacrylat, 20 ml von Dioxan und 1,48 g (9 mMol) von 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) als ein Polymerisations-Initiator und der Inhalt des Glaskolbens wurde bei 80°C für 8 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre umgerührt. Nach der Auflösung mit Tetrahydrofuran (THF) wurde die Reaktionslösung in einen Liter einer Wasser-Ethanol (1 : 1) Lösung gekippt, die eine kleine Menge von Hydroquinon enthielt. Das auf diese Weise erzeugte Ausfallprodukt wurde auf einem Glasfilter ausgefiltert und bei 0,1 mmHg und 45°C für 16 Stunden getrocknet. Die erhaltenen weißen Puder wurden erneut in THF aufgelöst und die oben erwähnten Schritte ab der Ausfällung bis zum Trocknen wurden zweimal wiederholt. Es wurde das Ziel-Copolymer nämlich Copolymer von (+)-Mevalon Lacton Methacrylat und Zyklohexyl-Methacrylat als ein weißes Produkt mit einer Ausbeute von 69 g (70%) erhalten.

Die ¹H NMR Analyse des so erzeugten Copolymers zeigte, daß das molare Verhältnis jeder Monomer-Komponente in dem Copolymer 1 : 1 betrug. Der Lichtdurchlässigkeitsgrad des Copolymers bei der Wellenlänge von 248 nm, der durch eine 1 µm dicke Beschichtung auf einem Quarzsubstrat gemessen wurde, betrug 95%, wodurch eine ausgezeichnete Transparenz aufgezeigt ist. Die Ergebnisse von anderen Analysen waren wie folgt: Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw): 11,860 (Polystyren Standard-Äquivalent).

Der Grad der Polydispersion (Mw/Mn): 1,45.

IR (KRS-5, cm⁻¹) : 2937, 1726, 1259, 1149 und 1112.

Beispiel 3

In einen ausreichend getrockneten 100 ml-Volumen Eigewächs-gestalteten Glaskolben, der einen TeflonTM-beschichteten Rührstab enthielt, wurde 5,94 g (30 mMol) von (\pm)-Mevalon Lacton Methacrylat eingefüllt, welches bei dem Beispiel 1 erzeugt worden war, ferner 4,87 g (30 mMol) von p-Acetoxystyren, 20 ml von Dioxan und 1,48 g (9 mMol) von 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und es wurde der Inhalt in dem Glaskolben bei 80°C für 8 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre umgerührt. Nach Auflösung mit Tetrahydrofuran (THF) wurde die Reaktionslösung in einen Liter einer Wasser-Methanol (1 : 1)-Lösung gekippt, die eine kleine Menge von Hydroquinon enthielt. Die so erzeugte Ausfällung wurde auf einem Glasfilter ausgefiltert und bei 0,1 mmHg und 45°C für 16 Stunden getrocknet. Die erhaltenen weißen Puder wurden erneut in THF aufgelöst und die oben erläuterten Schritte wurden von der Ausfällung bis zum Trocknen zweimal wiederholt. Das Ziel-Polymer nämlich das Polymer von (\pm)-Mevalon Lacton Methacrylat und p-Acetoxystyren wurde als weißes Produkt erhalten und zwar mit einer Ausbeute von 7,78 g (72%).

Die ¹H NMR Analyse des so hergestellten Copolymers zeigte, daß das molare Verhältnis jeder Monomer-Komponente in dem Copolymer gleich 1 : 1 betrug. Der Lichtdurchlässigkeitsgrad des Copolymers bei der Wellenlänge von 248 nm, der über eine 1 µm dicke Beschichtung auf einem Quarzsubstrat bestimmt wurde, lag bei 75%, was eine ausgezeichnete Lichtdurchlässigkeit widerspiegelt. Die Ergebnisse von anderen Analysen waren wie folgt:

Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw): 7,620 (Polystyren Standard-Äquivalent).

Der Grad der Polydispersion (Mw/Mn): 1,41.

IR (KRS-5, cm⁻¹) : 3193, 1751, 1726, 1218 und 1201.

Beispiel 4

Das bei dem Beispiel 2 hergestellte Copolymer wurde in Propyleneglycolmethyletherazetat aufgelöst, um eine 17 Gew.-% Lösung davon zu erhalten. Es sei darauf hingewiesen, daß 8 Gew.-% von γ -Butyl-Lacton als ein Hilfslösungsmittel auch in der Copolymer-Lösung enthalten war. Dann wurde Triphenylsulfontrifluormethansulfonat als ein Photosäure-Generator (PAG) in einer Menge von 5 Gew.-% in Bezug auf das Copolymer hinzugefügt und in der Copolymer-Lösung aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 µm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung bei 2000 Umdrehungen pro Minute auf ein Silizium-Substrat schleuderaufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war, um eine hydrophobe Oberfläche auszubilden, und welche bei 110°C für 60 Sekunden vor-oftgetrocknet wurde, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden. Die Resist-Beschichtung wurde musterweise auf einer KrF Excimer-Laser-Schrittschalteneinrichtung (stepper) belichtet (im Handel von Nikon erhältlich, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gespült. Die positiven Resist-Muster wurden auf diese Weise erhalten. Die Auflösung der Muster lag bei 0,3 µm Linie und Raum (L/S) bei einem Belichtungswert von 40 mJ/cm².

Die Resist-Muster wurden dann hinsichtlich des Trockenätzwiderständen bewertet nämlich dem Widerstand gegenüber einer reaktiven Ionenätzung (RIE). Die Plasma-Ätzzraten wurden dadurch bestimmt, indem das mit Resist beschichtete Silizium-Substrat in eine Parallelplatten-Reaktivionenätzvorrichtung eingebracht wurde und das Argon (Ar)-Kathodenzerstäubungsätzen eingeleitet wurde und zwar unter den folgenden Bedingungen: HF Leistung (P_{HF}) von 200 W, Druck von 0,02 Torr und einer Fließrate von Ar Gas von 50 sccm. Aus den Dicken der zurückgebliebenen Resist-Muster auf dem Silizium-Substrat wurde beobachtet, daß der Widerstand gegen RIE vergleichbar mit demjenigen von im Handel erhältlichen Novolak-Resist-Material ist: Nagase-Positiv-Resist NPR-820 (Nagase & Co).

Beispiel 5

Das bei dem Beispiel 3 hergestellte Copolymer wurde in Ethyl Laktat aufgelöst, um davon eine 18 Gew.-%-Lösung herzustellen. Dann wurde Triphenylsulfontrifluormethansulfonat in einer Menge von 2 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und wurde in der Copolymer-Lösung aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM-Membran-Filter mit einer Dicke von 0,2 µm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung mit 2000 Umdrehungen/Minute auf ein Silizium-Substrat schleuderaufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war und bei 110°C für 60 Sekunden vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden. Die Resist-Beschichtung wurde musterförmig auf einem KrF Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) belichtet (Nikon, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und wurde für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gewaschen. Die positiven Resist-Muster wurden auf diese Weise erhalten. Die Auflösung der Muster betrug 0,3 µm L/S bei einem Belichtungswert von 40 mJ/cm².

Die Resist-Muster wurden hinsichtlich des Widerstandes gegenüber RIE gemäß der Art und Weise bewertet ähnlich wie derjenigen des Beispiels 4. Aus der Dicke der zurückgebliebenen Resist-Muster auf dem Silizium-Substrat wurde beobachtet, daß der Widerstand gegenüber RIE vergleichbar mit demjenigen von Nagase Positiv Resist NPR-820 (Nagase & Co) ist.

Beispiel 6

Das bei dem Beispiel 2 hergestellte Copolymer wurde in Ethyllactat aufgelöst, um davon eine 18 Gew.-% Lösung herzustellen. Dann wurde Diphenyliodoniumtrifluormethansulfonat als ein Photosäure-Generator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und in der Copolymerlösung aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 µm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung auf ein Siliziumsubstrat mit 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war und wurde bei 110°C für 60 Sekunden vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden. Die Resist-Beschichtung wurde musterweise mit einem ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem belichtet (im Handel von Nikon erhältlich, NA = 0,55). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gewaschen. Die positiven Resist-Muster wurden auf diese Weise erhalten. Die Auflösung der Muster betrug 0,2 µm L/S bei einem Belichtungswert von 10 mJ/cm².

Die Resist-Muster wurden hinsichtlich des Widerstandes gegenüber RIE in Einklang mit der Art und Weise bewertet, ähnlich derjenigen des Beispiels 4. Aus der Dicke der zurückgebliebenen Resist-Muster auf dem Siliziumsubstrat wurde festgestellt, daß der Widerstand gegenüber RIE vergleichbar ist mit demjenigen von Nagase Positive Resist NPR-820 (Nagase & Co).

Beispiel 7

In einen ausreichend getrockneten 200 ml-Volumen eigewächs-gestalteten Kolben, der einen TeflonTM-beschichteten Rührstab enthielt wurden hinzugefügt 10 g (50,5 mMol) von (±)-Mevalon-Lactonmethacrylat, welches bei dem Beispiel 1 hergestellt worden ist, 9,90 g (50,5 mMol) von Norbornylmethacrylat, 33,7 ml von Dioxan und 2,49 g (15,2 mMol) von 2,2'-Azobisisobutylnitril (AIBN) und der Inhalt des Kolbens wurde bei 80°C für 8 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre umgerührt. Nach der Auflösung mit Tetrahydrofuran (THF) wurde die Reaktionslösung in 3 l einer Wasser-Methanol (1 : 1)-Lösung gekippt, die eine kleine Menge von Hydroquinon enthielt. Die so erzeugte Ausfällung wurde auf ein Glasfilter ausgefiltert und bei 0,1 mmHg und 45°C für 16 Stunden getrocknet. Die erhaltenen weißen Puder wurden erneut in THF aufgelöst und die zuvor erwähnten Schritte von der Ausfällung bis zum Trocknen wurden zweimal wiederholt. Das Zielpolymer, nämlich das Copolymer von (±)-Mevalon-Lactonmethacrylat und Norbornylmethacrylat wurde als weißes Produkt erhalten, und zwar mit einer Ausbeute von 14,33 g (72%).

Die ¹H NMR-Analyse des so hergestellten Copolymers hat gezeigt, daß das Molarverhältnis jeder Monomerkomponente in dem Copolymer gleich 1 : 1 beträgt. Der Lichtdurchlässigkeitsgrad des Copolymers bei der Wellenlänge von 248 nm, gemessen durch eine 1 µm dicke Beschichtung auf einem Quarzsubstrat, betrug 95%, was eine ausgezeichnete Lichtdurchlässigkeit aufzeigt. Die Ergebnisse von anderen Analysen waren wie folgt:

Grad der Polydispersion (Mw/Mn): 1,52.

IR (KRS-5, cm⁻¹): 2960, 1727, 1259 und 1148.

Beispiel 8

In einen ausreichend getrockneten 200 ml-Volumen eigewächs-gestalteten Kolben, der einen TeflonTM-beschichteten Rührstab enthielt, wurden eingeführt 10 g (50,5 mMol) von (±)-Mevalon-Lactonmethacrylat, welches bei dem Beispiel 1 hergestellt worden war, 11,13 g (50,5 mMol) von Adamantylmethacrylat, 33,7 ml von Dioxan und 2,49 g (15,2 mMol) von 2,2'-Azobisisobutylnitril (AIBN) und wurde der Inhalt des Kolbens bei 80°C für 8 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre umgeführt. Nach der Auflösung mit Tetrahydrofuran (THF) wurde die Reaktionslösung in 3 l einer Wasser-Methanol (1 : 1)-Lösung gekippt, die eine kleine Menge von Hydroquinon enthielt. Die so erzeugte Ausfällung wurde auf einem Glasfilter ausgefiltert und bei 0,1 mmHg und 45°C für 16 Stunden getrocknet. Die erhaltenen weißen Puder wurden erneut in THF aufgelöst und die zuvor

erläuterten Schritte wurden von der Ausfällung bis zum Trocken zweimal wiederholt. Das Zielcopolymer, nämlich das Copolymer von (\pm)-Mevalon-Lactonmethacrylat und Adamantylmethacrylat wurde als weißes Produkt erhalten bei einer Ausbeute von 15,85 g (75%).

Die ^1H NMR-Analyse des so hergestellten Copolymers hat gezeigt, daß das Molarverhältnis jeder Monomerkomponente in dem Copolymer gleich 1 : 1 ist. Der Lichtdurchlässigkeitsgrad des Copolymers bei der Wellenlänge von 248 nm, gemessen durch eine 1 μm dicke Beschichtung auf einem Quarzsubstrat, betrug 95%, was eine ausgezeichnete Transparenz aufzeigt. Die Ergebnisse von anderen Analysen waren wie folgt:

Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (M_w): 14,100 (Polystyren Standard-Äquivalent).

Grad der Polydispersion (M_w/M_n) 1,41.

IR (KRS-5, cm^{-1}): 2912, 1722, 1259 und 1093.

Beispiel 9

Das bei dem Beispiel 7 hergestellte Copolymer wurde in Ethyllactat aufgelöst, um eine 17 Gew.-% Lösung davon herzustellen. Dann wurde Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat in einer Menge von 5 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und in der Copolymerlösung aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM-Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 μm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung mit 2000 U/Min. auf ein Siliziumsubstrat schleuder-aufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war und wurde für 60 Sekunden bei 120°C vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 μm dicke Resist-Beschichtung auszubilden. Die Resist-Beschichtung wurde musterförmig auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) (Nikon, NA = 0,45) belichtet. Die belichtete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und wurde für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gewaschen. Die positiven Resist-Muster wurden auf diese Weise erhalten. Die Auflösung der Muster betrug 0,3 μm L/S bei einem Belichtungswert von 38 mJ/cm².

Beispiel 10

Das bei dem Beispiel 8 hergestellte Copolymer wurde in Ethyllactat aufgelöst, um eine 17 Gew.-% Lösung davon herzustellen. Dann wurde Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat in einer Menge von 5 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und wurde in der Copolymerlösung aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM-Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 μm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung auf ein Siliziumsubstrat mit 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, wobei das Substrat mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 120°C für 60 Sekunden vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 μm dicke Resist-Schicht auszubilden. Die Resist-Schicht wurde auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) (Nikon, NA = 0,45) musterförmig belichtet. Nachdem das Ofentrocknen (PEB) nach der Belichtung bei 100°C für 60 Sekunden durchgeführt worden war, wurde die belichtete und ofengetrocknete Resist-Beschichtung mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurden die positiven Resist-Muster erhalten. Die Auflösung der Muster betrug 0,3 μm L/S bei einem Belichtungswert von 30 mJ/cm².

Beispiel 11

Das bei dem Beispiel 7 hergestellte Copolymer wurde in Ethyllactat aufgelöst, um eine 17 Gew.-% Lösung davon herzustellen. Dann wurde Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat in einer Menge von 2 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und wurde in der Copolymerlösung aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM-Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 μm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung auf ein Siliziumsubstrat mit 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, wobei das Substrat mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 120°C für 60 Sekunden vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 μm dicke Resist-Beschichtung auszubilden. Die Resist-Beschichtung wurde auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) (Nikon, NA = 0,45) musterförmig belichtet. Nach der Ofentrocknung (PEB) nach der Belichtung bei 100°C für 60 Sekunden, wurde die belichtete und ofengetrocknete Resist-Beschichtung mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gespült. Auf diese Weise wurden die positiven Resist-Muster erhalten. Die Auflösung der Muster betrug 0,3 μm L/S bei einem Belichtungswert von 20 mJ/cm².

Beispiel 12

Das bei dem Beispiel 8 hergestellte Copolymer wurde in Ethyllactat aufgelöst, um eine 17 Gew.-% Lösung davon herzustellen. Dann wurde Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat in einer Menge von 2 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und wurde in der Copolymerlösung aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM-Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 μm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung auf ein Siliziumsubstrat mit 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, wobei das Substrat mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 120°C für 60 Sekunden vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 μm dicke Resist-Schicht auszubilden. Die Resist-Beschichtung wurde auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) (Nikon, NA = 0,45) musterförmig belichtet. Nach der Ofentrocknung (PEB) nach der Belichtung bei 100°C für 60 Sekunden, wurde die belichtete und ofengetrocknete Resist-Beschichtung mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gespült. Auf diese Weise wurden die positiven Resist-Muster erhalten. Die Auflösung der

Muster betrug 0,3 µm L/S bei einem Belichtungswert von 23 mJ/cm².

Beispiel 13

In einen ausreichend getrockneten 100 ml-Volumen eigewächsgestalteten Kolben, der einen TeflonTM-beschichteten Rührstab enthielt, wurden eingefüllt 10 g (50,5 mMol) von (±)-Mevalon-Lactonmethacrylat, welches bei dem Beispiel 1 hergestellt worden war, 5,87 g (25 mMol) von 2-Methyl-2-Adamantylmethacrylat, 16,7 ml von Dioxan und 1,23 g (9 mMol) von 2,2'-Azobisisobutylnitril (AIBN) hinzugefügt und es wurde der Inhalt des Kolbens bei 80°C für 8 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre umgerührt. Nach der Auflösung mit Tetrahydrofuran (THF) wurde die Reaktionslösung in einen Liter Methanol gekippt, welches eine kleine Menge von Hydroquinon enthielt. Die erzeugte Ausfällung wurde auf einem Glasfilter ausgefiltert und bei 0,1 mmHg und 45°C für 18 Stunden getrocknet. Die erhaltenen weißen Puder wurden erneut in THF aufgelöst und es wurden die oben erwähnten Schritte von der Ausfällung bis zum Trocknen zweimal wiederholt. Das Zielcopolymer, nämlich das Copolymer von (±)-Mevalon-Lactonmethacrylat und 2-Methyl-2-Adamantylmethacrylat (MLMA—MAdMA) wurde als weißes Produkt erhalten bei einer Ausbeute von 7,44 g (68,7%).

Die ¹H NMR-Analyse des so hergestellten Copolymers hat gezeigt, daß das molare Verhältnis der Lactonkomponente zu der Adamantylkomponente in dem Copolymer gleich ist 46,5 : 53,5. Der Lichtdurchlässigkeitsgrad des Copolymers bei den Wellenlängen von 248 nm und 193 nm, gemessen durch eine 1 µm dicke Schicht auf einem Quarzsubstrat, betrug jeweils 96% und 64%, wobei beide Werte eine ausgezeichnete Lichtdurchlässigkeit aufzeigen. Die Ergebnisse von anderen Analysen waren wie folgt:

Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw): 13.900 (Polystyren Standard-Äquivalent).

Grad der Polydispersion (Mw/Mn): 1,78.

IR (KRS-5, cm⁻¹): 2914, 1724, 1259, 1147 und 1103.

Beispiel 14

Das bei dem Beispiel 13 hergestellte Copolymer wurde in Propylenglykoldimethylätheracetat aufgelöst, um eine 19 Gew.-% Lösung davon herzustellen. Es sei erwähnt, daß auch 8 Gew.-% von γ-Butyrolacton als Hilfslösungsmittel in der Copolymerlösung enthalten war. Dann wurde Triphenylsulfontrifluormethansulfonat in einer Menge von 5 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und in der Copolymerlösung aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM-Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 µm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung auf ein Siliziumsubstrat bei 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, wobei das Substrat mit HMDS behandelt worden war und wurde bei 120°C für 60 Sekunden vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Schicht auszubilden. Die Resist-Beschichtung wurde musterförmig auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) (Nikon, NA = 0,45) belichtet. Nachdem das Ofentrocknen (PEB) nach der Belichtung bei 100°C für 60 Sekunden durchgeführt worden war, wurde die belichtete und ofengetrocknete Resist-Beschichtung mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurde das positive Resist-Muster erhalten. Die Auflösung der Muster betrug 0,25 µm L/S bei einem Belichtungswert von 8,3 mJ/cm².

Die Resist-Muster wurden hinsichtlich dem Trockenätz-Widerstand bewertet, und zwar dem Widerstand gegen RIE. Es wurden die Plasma-Ätzraten dadurch bestimmt, indem das resist-beschichtete Siliziumsubstrat in einen parallelplatten-reaktiven Ionenätzapparat abgelegt wurden und Tetrafluorkohlenstoff (CF₄) eingeleitet wurde und wobei der Kathodenzerstäubungsätzvorgang für 5 Minuten unter den folgenden Bedingungen durchgeführt wurde: HF-Leistung (P_u) von 200 W, einem Druck von 0,02 Torr und einer Strömungsrate von CF₄-Gas von 100 sccm. Die Ergebnisse (Ätzrate und dessen Verhältnis zu derjenigen von Nagase Positive Resist NPR-820) sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Ferner wurde für Vergleichszwecke die oben erläuterte Prozedur unter Verwendung des Resist-Materials gemäß dem im Handel erhältlichen Novolak Resist-Material wiederholt: Nagase Positive Resist NPR-820 (Nagase & Co.) und Poly(methylmethacrylat) (PMMA). Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

<u>Resist</u>	<u>Ätzrate (Å/Min.)</u>	<u>Ratenverhältnis</u>
NPR-820	523	1,00
PMMA	790	1,51
MLMA-MAdMA	610	1,17

Ratenverhältnis: ein Verhältnis der Ätzrate des getesteten Resist-Materials mit derjenigen von NPR-820.

Die Ergebnisse in der oben aufgeführten Tabelle zeigen an, daß MLMA—MAdMA, das heißt das Resist-Material nach der vorliegenden Erfindung, einen Widerstand gegenüber RIE hat, der vergleichbar ist mit demjenigen von Nagase Positive Resist NPR-820 und sich in bemerkenswerter Weise auszeichnet im Vergleich zu demjenigen von PMMA.

Beispiel 15

Das bei dem Beispiel 13 hergestellte Copolymer wurde in Ethyllactat aufgelöst, um eine 18 Gew.-% Lösung davon herzustellen. Dann wurde Triphenylsulfontrifluormethansulfonat in einer Menge von 5 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und in der Copolymerlösung aufgelöst, um ein Resist-Lösung herzustellen. Nach der Filterung derselben auf einem TeflonTM-Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 µm, wurde die Resist-Lösung auf ein Siliziumsubstrat bei 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, wobei das Substrat mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 120°C für 60 Sekunden vor-Ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden. Die Resist-Beschichtung wurde musterförmig auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) (Nikon, NA = 0,45) belichtet. Nach der Ofentrocknung (PEB) nach der Belichtung bei 100°C für 60 Sekunden, wurde das belichtete und ofengetrocknete Resist-Schichtmaterial mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gespült. Auf diese Weise wurden die positiven Resist-Muster erhalten. Die Auflösung der Muster betrug 0,25 µm L/S bei einem Belichtungswert von 7,4 mJ/cm².

Die Resist-Muster wurden hinsichtlich des Widerstandes gegen RIE entsprechend der Art und Weise bewertet, ähnlich derjenigen bei Beispiel 14. Es wurde aus den Testergebnissen beobachtet, daß das getestete MLMA—MADMA einen Widerstand gegen RIE besitzt, der vergleichbar ist mit demjenigen von Nagase Positive Resist NPR-820 und sich in bemerkenswerter Weise auszeichnet zu demjenigen von PMMA.

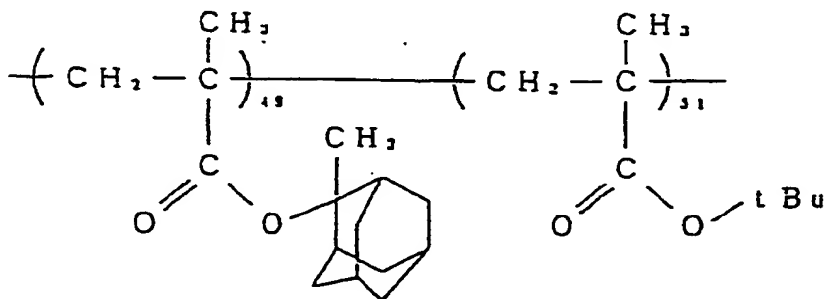
Beispiel 16

Das bei dem Beispiel 13 hergestellte Copolymer wurde in Ethyllactat aufgelöst, um eine 18 Gew.-% Lösung davon herzustellen. Dann wurde Diphenyliodoniumtrifluormethansulfonat in einer Menge von 2 Gew.-% in bezug auf das Copolymer hinzugefügt und in der Copolymerlösung aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Nachdem diese auf einem TeflonTM-Membranfilter mit einer Dicke von 0,2 µm gefiltert worden war, wurde die Resist-Lösung auf ein Siliziumsubstrat bei 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, wobei das Substrat mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 120°C für 60 Sekunden vor-Ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung herzustellen. Die Resist-Beschichtung wurde musterweise mit einem KrF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) belichtet. Nach der Ofentrocknung (PEB) nach der Belichtung bei 100°C für 60 Sekunden, wurde die belichtete und ofengetrocknete Resist-Beschichtung mit einer wäßrigen Lösung von 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und für 60 Sekunden in einem deionisierten Wasser gespült. Auf diese Weise wurden die positiven Resist-Muster erhalten. Die Auflösung der Muster lag bei 0,2 µm L/S bei einem Belichtungswert von 6 mJ/cm².

Es wurden dann die Resist-Muster hinsichtlich des Widerstandes gegenüber RIE entsprechend der Art und Weise bewertet, ähnlich derjenigen des Beispiels 14. Es wurde aus den Testergebnissen festgestellt, daß das getestete MLMA—MADMA einen Widerstand gegen RIE besitzt, der vergleichbar ist mit demjenigen von Nagase Positive Resist NPR-820 und sich in bemerkenswerter Weise auszeichnet im Vergleich mit demjenigen von PMMA.

Beispiel 17

Es wurden 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und t-Butylacrylat in einem Verhältnis von 4 : 6 als Ausgangsmomere in einen Polymerisationsbehälter eingefüllt, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 2 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 5 Mol-% von 2,2'-Azobisisobutylnitril (AIBN) als einen Polymerisationsinitiator zu der 1,4-Dioxanlösung, wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach der Vervollständigung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt gereinigt, und zwar unter Verwendung von n-Hexan als ein Fällungsmittel. Das Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 5-Butylacrylat, welches durch die folgende Formel wiedergegeben ist, wurde erhalten.



Das resultierende Copolymer besaß ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 49 : 51, ein Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (M_w) von 6,890 (Polystyren Standard-Äquivalent) und einen Grad der Polydispersion (M_w/M_n) von 1,89.

Beispiel 18

Es wurde Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat als ein Photosäure-Generator (PAG) in einer Menge von 15 Gew.-% in bezug auf das Copolymer zu dem Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und t-Butylacrylat, welches bei dem Beispiel 17 hergestellt wurde, hinzugefügt und es wurde die Mischung in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Die Resist-Lösung wurde auf ein Siliziumsubstrat bei 2000 U/Min: schleuder-aufgeschichtet, wobei das Substrat mit HMDS behandelt worden war und wurde bei 100°C für 100 Sekunden auf einer heißen Platte vor-Ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden.

Nach dem Vor-Ofentrocknen wurde die Resist-Beschichtung selektiv mit einem Muster des Laserlichtes belichtet mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) (Nikon, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde dann einem nach der Belichtung erfolgenden Ofentrocknen (PEB) bei 130°C für 60 Sekunden ausgesetzt. Die nach-Ofengetrocknete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und wurde dann für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Es wurden auf diese Weise positive Resist-Muster, die dem Muster des Laserlichts als Belichtungsquelle entsprachen, erhalten, und zwar ohne ein Abschälen der Muster von dem Substrat. Bei diesem Beispiel betrug die Schwellenwertenergie Eth der Belichtungs-dosis gleich 21,2 mJ/cm² und die Auflösung der Muster lag bei 0,275 µm L/S.

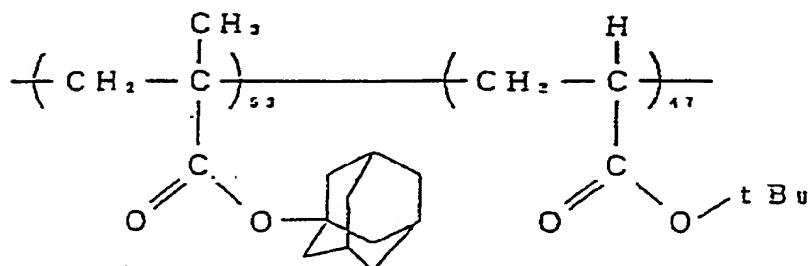
Beispiel 19

Die Prozedur gemäß dem Beispiel 18 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß bei dem Entwicklungsschritt die gleiche Konzentration (0,27N) von Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) als ein Entwickler anstelle von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) verwendet wurde. Es wurden zufriedenstellende positive Resist-Muster vergleichbar mit denjenigen des Beispiels 18 erhalten. Die Schwellenwertenergie Eth lag bei 28,6 mJ/cm² und die Auflösung lag bei 0,275 µm L/S.

Beispiel 20

Dieses Beispiel ist ein Vergleichsbeispiel.

Die Prozeduren der Beispiele 17 und 18 wurden wiederholt. Jedoch war bei diesem Beispiel für Vergleichszwecke das verwendete Copolymer als Resist-Material ein Copolymer von Adamantylmethacrylat und t-Butylacrylat, welches durch die folgende Formel wiedergegeben ist:

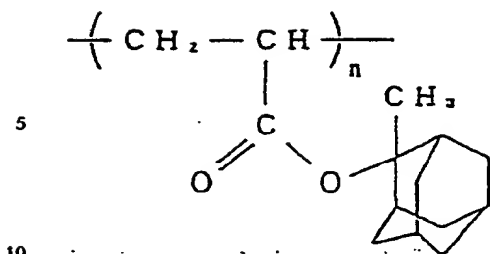


Das oben erwähnte Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 53 : 47, ein Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw) von 3,830 (Polystyren Standard-Äquivalent) und einen Grad an Polydispersion (Mw/Mn) von 2,1.

Unter Verwendung dieses Copolymers wurde der Resist-Prozeß gemäß dem Verfahren ausgeführt, wie es in Verbindung mit dem Beispiel 18 beschrieben wurde, es wurde jedoch kein Resist-Muster auf dem Siliziumsubstrat ausgebildet.

Beispiel 21

Es wurde 2-Methyl-2-adamantylacrylat als Ausgangsmonomer in einen Polymerisationsbehälter eingefüllt, um eine Toluollösung herzustellen, die 2 Mol/l des Monomers enthält. Nach dem Hinzugeben von 2 Mol-% von 2,2'-Azobisisobutylnitril (AIBN) zu der Toluollösung, wurde das Monomer bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach der Vervollständigung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von Methanol als Fällmittel gereinigt. Das Polymer von 2-Methyl-2-adamantylacrylat ist durch die folgende Formel wiedergegeben:



worin n eine Zahl von Wiederholungseinheiten wiedergibt, die erforderlich sind, um das gewünschte Molekulargewicht zu erhalten, was erzielt worden ist.

Das resultierende Polymer hatte ein Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw) von 8,950 (Polystyren Standard-Äquivalent) und einen Grad an Polydispersion (Mw/Mn) von 1,8.

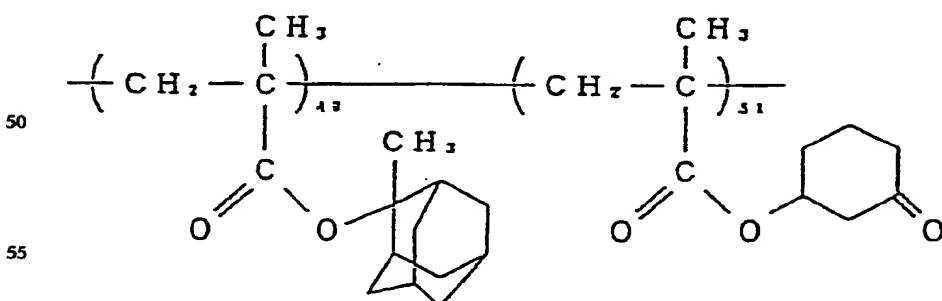
Beispiel 22

Es wurde Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat in einer Menge von 15 Gew.-% in bezug auf das Polymer zu dem Polymer von 2-Methyl-2-adamantylacrylat hinzugefügt, welches bei dem Beispiel 21 hergestellt wurde, und es wurde die Mischung in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Die Resist-Lösung wurde auf ein Siliziumsubstrat bei 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war und wurde bei 100°C für 100 Sekunden vor-ofengetrocknet, und zwar auf einer heißen Platte, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden.

Nach dem Vor-Ofentrocknen wurde die Resist-Beschichtung selektiv mit einem Muster des Laserlichts belichtet, der eine Wellenlänge von 248 nm besaß, und zwar auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (stepper) (Nikon, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde dann einem Nachbelichtungs-Ofentrocknen (PEB) bei 130°C für 60 Sekunden ausgesetzt. Die nach-ofengetrocknete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und wurde für 30 Sekunden in gereinigten Wasser gespült. Es wurden auf diese Weise positive Resist-Muster erhalten, die dem Muster des Laserlichts einer Belichtungsquelle entsprachen, und zwar ohne Abschälen der Muster von dem Substrat. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenwertenergie Eth der Belichtungs-dosis gleich 32 mJ/cm² und die Auflösung der Muster lag bei 0,30 µm L/S.

Beispiel 23

Es wurden 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Oxocyclohexylmethacrylat in einem Verhältnis von 4 : 6 als Ausgangsmonomere in einen Polymerisationsbehälter eingefüllt, um eine Toluollösung herzustellen, die 2 Mol/l der Monomere enthielt. Nach dem Hinzugeben von 5 Mol-% von 2,2'-Acobisisobutylnitril (AIBN) zu der Toluollösung, wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach der Vervollständigung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von Methanol als Fällmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Oxocyclohexylmethacrylat wurde erhalten, welches durch die folgende Formel wiedergegeben ist:



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 49 : 51, ein Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw) von 14,400 (Polystyren Standard-Äquivalent) und einen Grad an Polydispersion (Mw/Mn) von 2,30.

Beispiel 24

Es wurde Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat in einer Menge 5 Gew.-% in bezug auf das Copolymer zu dem Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Oxocyclohexylmethacrylat, welches bei dem Beispiel 23 hergestellt wurde, hinzugefügt und es wurde die Mischung in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Es wurde die Resist-Lösung bei 2000 U/Min. auf ein Siliziumsubstrat schleuder-auf-

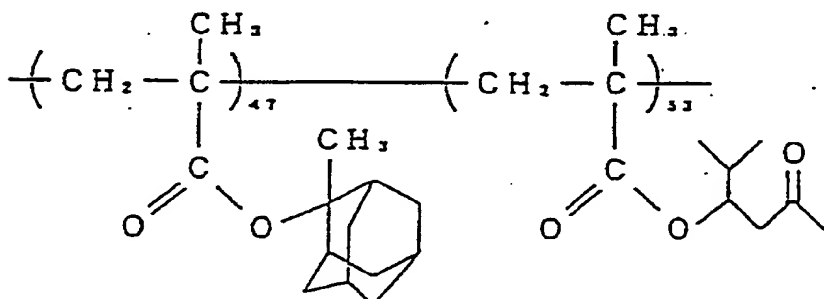
schichtet, welches mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 100°C für 100 Sekunden auf einer heißen Platte vor-Ofengetrocknet, um einen 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden.

Nach dem Vor-Ofentrocknen wurde die Resist-Beschichtung selektiv mit in m Muster des Laserlichts belichtet, der eine Wellenlänge von 248 nm hatte, und zwar auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (Nikon, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde dann einer Nachbelichtungs-Ofentrocknung (PEB) bei 150°C für 60 Sekunden ausgesetzt. Die nach-Ofengetrocknete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und wurde für 30 Sekunden in gereinigtem Wasser gespült. Es wurden auf diese Weise positive Resist-Muster erhalten, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprachen, und zwar ohne Abschälen der Muster von dem Substrat.

Bei diesem Beispiel lag die Schwellenwertenergie Eth der Belichtungs-dosis bei 9,6 mJ/cm² und die Auflösung der Muster betrug 0,275 µm L/S.

Beispiel 25

Es wurden 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Oxo-1,1-dimethylbutylmethacrylat in einem Verhältnis von 4 : 6 als Ausgangsmomere in einen Polymerisationsbehälter eingefüllt, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 2 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzugeben von 5 Mol-% von 2,2'-Azobisisobutylnitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach der Vervollständigung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Oxo-1,1-dimethylbutylmethacrylat wurde erhalten und ist durch die folgende Formel wiedergegeben:



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 47 : 53, ein Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw) von 7,420 (Polystyren Standard-Äquivalent) und einen Grad an Polydispersion (Mw/Mn) von 2,40.

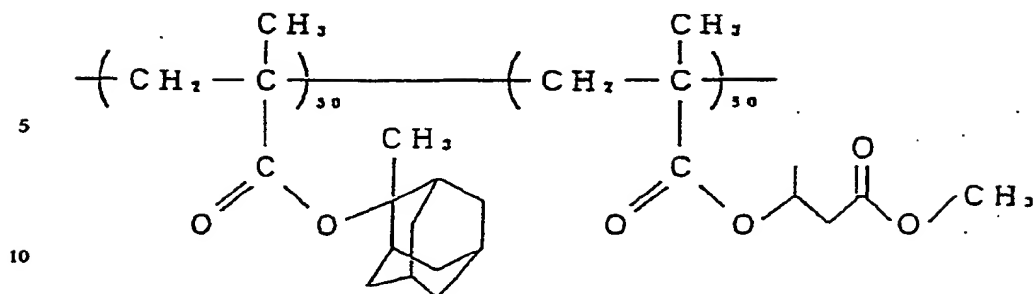
Beispiel 26

Es wurde Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat in einer Menge von 5 Gew.-% in bezug auf das Copolymer zu dem Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Oxo-1,1-dimethylbutylmethacrylat, welches bei dem Beispiel 25 hergestellt wurde, hinzugefügt und es wurde die Mischung in Cyclohexanon gelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Es wurde die Resist-Lösung bei 2000 U/Min. auf ein Siliziumsubstrat schleuder-aufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 100°C für 100 Sekunden auf einer heißen Platte vor-Ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden.

Nach der Vor-Ofentrocknung wurde die Resist-Beschichtung selektiv mit einem Muster des Laserlichtes belichtet, der eine Wellenlänge von 248 nm besaß, und zwar auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (Nikon, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde dann einer Nachbelichtungs-Ofentrocknung (PEB) bei 130°C für 60 Sekunden ausgesetzt. Die nach-Ofengetrocknete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und wurde für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gewaschen. Es wurden auf diese Weise positive Resist-Muster erhalten, die dem Muster des Laserlichts einer Belichtungsquelle entsprachen, und zwar ohne ein Abschälen der Muster von dem Substrat. Bei diesem Beispiel betrug die Schwellenwertenergie Eth der Belichtungs-dosis gleich 32 mJ/cm² und die Auflösung der Muster lag bei 0,325 µm L/S.

Beispiel 27

Es wurden 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Methacryloyloxymethylbutylmethacrylat in ein Verhältnis von 4 : 6 als Ausgangsmomere in einen Polymerisationsbehälter eingefüllt, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 2 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzugeben von 2 Mol-% von 2,2'-Azobisisobutylnitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach der Vervollständigung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Methacryloyloxymethylbutylmethacrylat wurde erhalten, welches durch die folgende Formel wiedergegeben ist:



15 Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 50 : 50, ein Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw) von 12,090 (Polystyren Standard-Äquivalent) und einen Grad an Polydispersion (Mw/Mn) von 1,95.

Beispiel 28

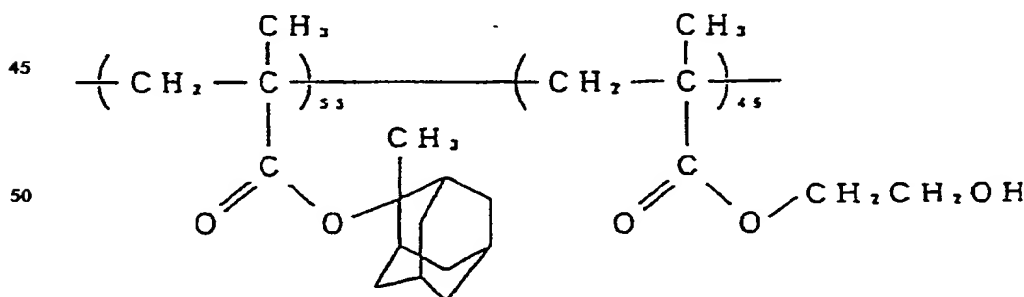
20 Es wurde Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat in einer Menge von 15 Gew.-% in bezug auf das Copolymer zu dem Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Methacryloyloxymethylbutylmethacrylat, welches bei dem Beispiel 27 hergestellt wurde, hinzugefügt und es wurde die Mischung in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Es wurde die Resist-Lösung bei 2000 U/Min. auf ein Siliziumsubstrat schleuder-aufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 100°C für 100 Sekunden

25 auf einer heißen Platte vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden. Nach dem Vor-Ofentrocknen wurde das Resist-Schichtmaterial selektiv mit einem Muster eines Laserlichtes belichtet mit einer Wellenlänge von 248 nm, und zwar auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (Nikon, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde dann einer Nachbelichtungs-Ofentrocknung (PEB) bei 130°C für 60 Sekunden ausgesetzt. Die nach-ofengetrocknete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und wurde für 30 Sekunden in gereinigtem Wasser gewaschen. Es wurden auf diese Weise positive Resist-Muster entsprechend dem Muster des Laserlichts einer Belichtungsquelle erhalten, und zwar ohne Abschälen der Muster von dem Substrat. Bei diesem Beispiel betrug die Schwellenwertenergie Eth der Belichtungs-dosis gleich 29 mJ/cm² und die Auflösung der Muster lag bei 0,30 µm L/S.

35

Beispiel 29

Die Prozedur bei dem Beispiel 27 wurde mit der Maßgabe wiederholt, daß das 3-Methacryloyloxymethylbutylmethacrylat als Ausgangsmonomer ersetzt wurde durch 2-Hydroxyethylmethacrylat. Das Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat wurde erhalten und wird durch die folgende Formel wiedergegeben:



55

Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 55 : 45, ein Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw) von 11,520 (Polystyren Standard-Äquivalent) und einen Grad an Polydispersion (Mw/Mn) von 2,38.

Unter Verwendung dieses Copolymers als Resist-Material wurden Resist-Muster entsprechend der Art und Weise hergestellt, ähnlich derjenigen des Beispiels 28.

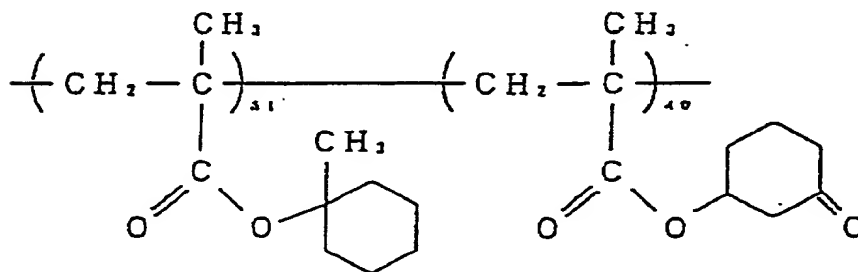
60 Es wurde Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat in einer Menge von 15 Gew.-% in bezug auf das Copolymer zu dem Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat hinzugegeben und es wurde die Mischung in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Es wurde die Resist-Lösung bei 2000 U/Min. auf ein Siliziumsubstrat schleuder-aufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war, und wurde bei 100°C während 100 Sekunden auf einer heißen Platte vor-ofengetrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden.

65 Nach dem Vor-Ofentrocknen wurde die Resist-Beschichtung selektiv einem Muster eines Laserlichtes ausgesetzt bzw. damit belichtet mit einer Wellenlänge von 248 nm, und zwar auf einem KrF-Excimer-Laser-Schritt-

schaltgerät (Nikon, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde dann einer Nachbelichtungs-Ofentrocknung (PEB) bei 130°C während 60 Sekunden ausgesetzt. Die nach-Ofentrocknete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) während 60 Sekunden entwickelt und wurde während 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gewaschen. Es wurden auf diese Weise positive Resist-Muster erhalten, die dem Muster des Laserlichts einer Belichtungsquelle entsprachen, und zwar ohne Abschälen der Muster von dem Substrat. Bei diesem Beispiel lag die Schwellenwertenergie Eth der Belichtungs-dosis bei 12 mJ/cm² und die Auflösung der Muster lag bei 0,325 µm L/S.

Beispiel 30

Es wurden 2-Methylcyclohexylmethacrylat und 3-Oxocyclohexylmethacrylat in einem Verhältnis von 4 : 6 als Ausgangsmomere in einen Polymerisationsbehälter eingefüllt, um eine Toluollösung herzustellen, die 2 Mol/l der Monomere enthielt. Nach dem Hinzugeben von 5 Mol-% von 2,2'-Acobisisobutylnitril (AIBN) in die Toluollösung wurden die Monomere bei 80°C während 8 Stunden polymerisiert. Nach der Vervollständigung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von Methanol als Fällmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methylcyclohexylmethacrylat und 3-Oxocyclohexylmethacrylat wurde erhalten und ist durch die folgende Formel wiedergegeben:



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 51 : 49, ein Gewichtsmittelwert-Molekulargewicht (Mw) von 7,115 (Polystyren Standard-Äquivalent) und einen Grad an Polydispersion (Mw/Mn) von 1,9.

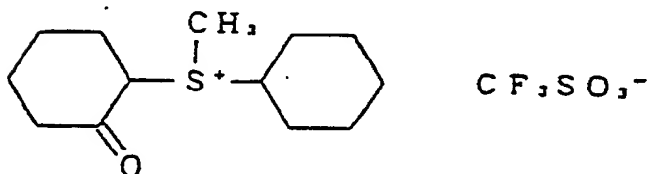
Beispiel 31

Es wurde Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat in einer Menge von 5 Gew.-% in bezug auf das Copolymer zu dem Copolymer von 2-Methylcyclohexylmethacrylat und 2-Oxocyclohexylmethacrylat, welches bei dem Beispiel 30 hergestellt wurde, hinzugegeben und es wurde die Mischung in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen. Es wurde dann die Resist-Lösung bei 2000 U/Min. auf ein Siliziumsubstrat schleuder-aufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war, und wurde dann bei 100°C während 100 Sekunden auf einer heißen Platte vor-Ofentrocknet, um eine 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden.

Nach dem Vor-Ofentrocknen wurde die Resist-Beschichtung selektiv mit einem Muster eines Laserlichtes belichtet, der eine Wellenlänge von 248 nm besaß, und zwar auf einem KrF-Excimer-Laser-Schrittschaltgerät (Nikon, NA = 0,45). Die belichtete Resist-Beschichtung wurde dann einer Nachbelichtungs-Ofentrocknung (PEB) bei 130°C während 60 Sekunden unterworfen. Die nach-Ofentrocknete Resist-Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) während 60 Sekunden entwickelt und wurde während 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Es wurden auf diese Weise positive Resist-Muster erhalten, die dem Muster des Laserlichts einer Belichtungsquelle entsprachen, und zwar ohne Abschälen der Muster von dem Substrat. Bei diesem Beispiel wurde eine Schwellenwertenergie Eth der Belichtungs-dosis von 7,2 mJ/cm² und die Auflösung der Muster lag bei 0,275 µm L/S.

Beispiel 32

Es wurde 2-Oxocyclohexylmethylcyclohexylsulfoniumtrifluorsulfonat:



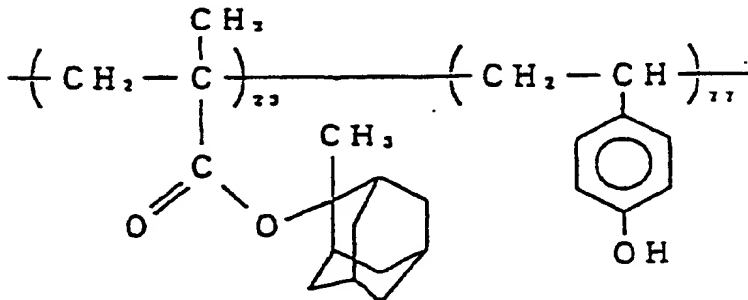
als Photosäure-Generator (PAG) in einer Menge von 5 Gew.-% in bezug auf das Copolymer zu dem Copolymer von 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und 3-Oxocyclohexylmethacrylat, welches bei dem Beispiel 23 hergestellt wurde, hinzugegeben und es wurde die Mischung in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resist-Lösung herzustellen.

len. Die Resist-Lösung wurde auf ein Siliziumsubstrat bei 2000 U/Min. schleuder-aufgeschichtet, welches mit HMDS behandelt worden war und wurde bei 100°C während 100 Sekunden auf einer heißen Platte vor-ofengetrocknet, um in 0,7 µm dicke Resist-Beschichtung auszubilden.

Nach dem Vor-Ofentrocknen wurde die Resist-Beschichtung selektiv mit einem Muster des Laserlichtes gemäß einer Wellenlänge von 193 nm auf einem ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) belichtet. Die belichtete Resist-Beschichtung wurde dann einer Nachbelichtungs-Ofentrocknung (PEB) bei 130°C während 60 Sekunden ausgesetzt. Die nach-ofengetrocknete Resist-Beschichtung wurde mit einer wässrigen Lösung von 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) während 60 Sekunden entwickelt und wurde dann während 30 Sekunden mit gereinigtem Wasser gespült. Es wurden auf diese Weise positive Resist-Muster erhalten, die dem Muster des Laserlichts einer Belichtungsquelle entsprachen, und zwar ohne Abschälen der Muster von dem Substrat. Bei diesem Beispiel lag eine Schwellenwertenergie Eth der Belichtungs-dosis bei 6 mJ/cm² und die Auflösung der Muster lag bei 0,20 µm L/S.

Beispiel 33

Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und p-Vinylphenol, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

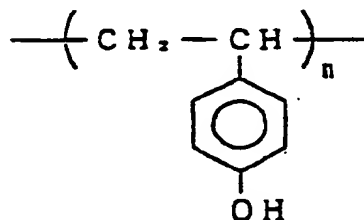


und ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 23 : 77, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 6,480 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 3,1 hat, und das Gemisch wurde in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Mit der Resistlösung wurde ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 100 Sekunden lang bei 100°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,7 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann für 60 Sekunden einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 130°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde 60 Sekunden lang mit einer wässrigen Lösung aus 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichts als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 82 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,325 µm L/S.

Beispiel 34

Das Polymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Acrylat, das bei Beispiel 21 erzeugt wurde, mit einem Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 8,950 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einem Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 1,8 in einer Menge von 20 Gew.-% hinsichtlich der Gesamtmenge der Polymere wurde hinzugefügt zu Poly(vinylphenol), das durch die folgende Formel dargestellt wird:

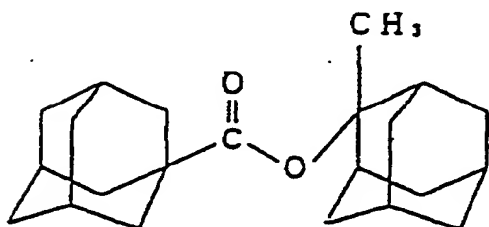


und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 5,150 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,8 hat, dem ein Hinzufügen von Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat in einer Menge von 5 Gew.-% hinsichtlich der Gesamtmenge der Polymere folgte. Das resultierende Gemisch wurde in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt

worben ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 100 Sekunden lang bei 100°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,7 µm zu bilden. Nach dem Vorgebacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 110°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde 60 Sekunden lang mit einer wässrigen Lösung aus 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 8,9 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,325 µm L/S.

Beispiel 35

Die Adamantylverbindung 1-Adamantyl-Carboxylat-2-Methyladamantylester mit der folgenden Formel:

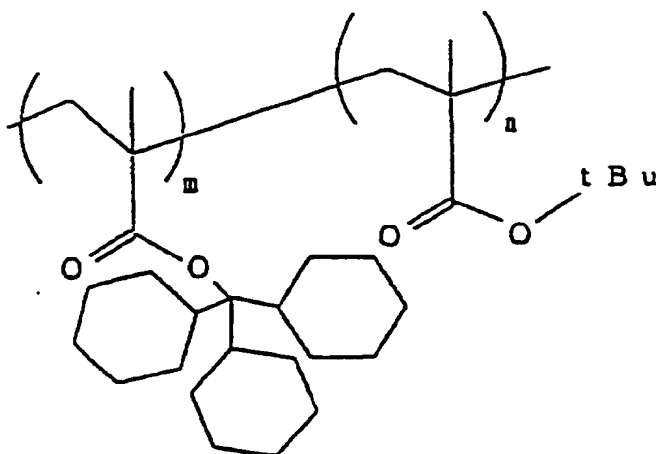


in einer Menge von 30 Gew.-% hinsichtlich der Gesamtmenge des Gemischs wurde hinzugefügt zu Poly(vinylphenol), welches dasselbe wie jenes ist, das bei Beispiel 34 verwendet wurde, und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 5,150 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,8 hat, dem ein Hinzufügen von Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat in einer Menge von 5 Gew.-% hinsichtlich der Gesamtmenge des Gemischs folgte. Das resultierende Gemisch wurde in Cyclohexanon aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 100 Sekunden lang bei 100°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,7 µm zu bilden.

Nach dem Vorgebacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 110°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde 60 Sekunden lang mit einer wässrigen Lösung aus 0,27N Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 11 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,35 µm L/S.

Beispiel 36

Das Copolymer, das durch die folgende Formel dargestellt wird, wurde gemäß der bei den obigen Beispielen beschriebenen Weise hergestellt.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittel-

molekulargewicht (Mw) von 23 000 (Polystyrol-Standard-Äquivalent).

Unter Verwendung dieses Copolymers als Resistmaterial wurden Resistmuster gemäß der bei den obigen Beispielen beschriebenen Weise erzeugt.

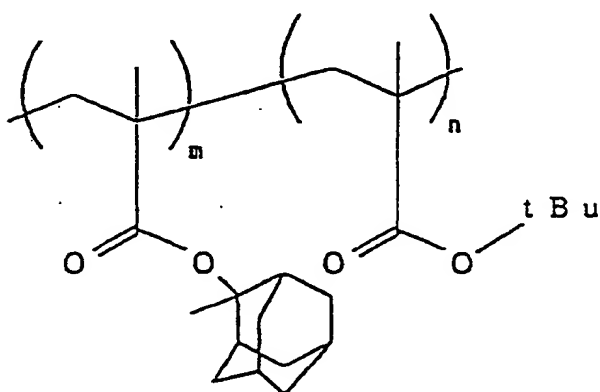
Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde zu dem obengenannten Copolymer hinzugefügt, und das Gemisch wurde in Ethyllactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen, die das Copolymer in einer Konzentration von 15 Gew.-% enthält. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 100°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 1,0 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 193 nm auf einem ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde 60 Sekunden lang mit alkalischem Entwickler NMD-3, der im Handel von der Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. erhältlich ist, entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster 0,50 µm L/S.

Beispiel 37

Dieses Beispiel ist ein Vergleichsbeispiel.

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde wiederholt. Zum Vergleichszweck wurde jedoch bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

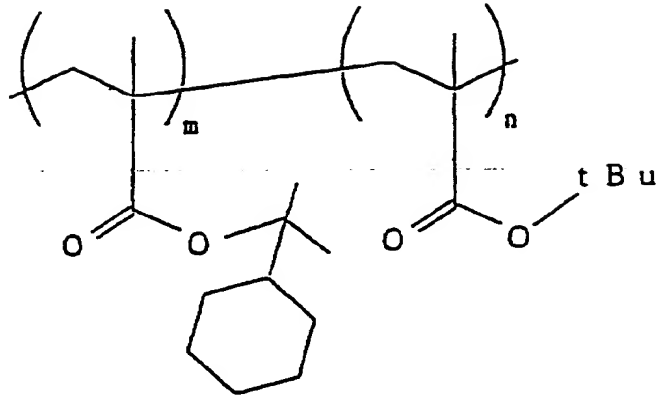


und ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 14 000 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so mit einer Auflösung der Muster von 0,50 µm L/S erhalten, jedoch kam es am Randabschnitt der Muster zu einem Zerplatzen.

Beispiel 38

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

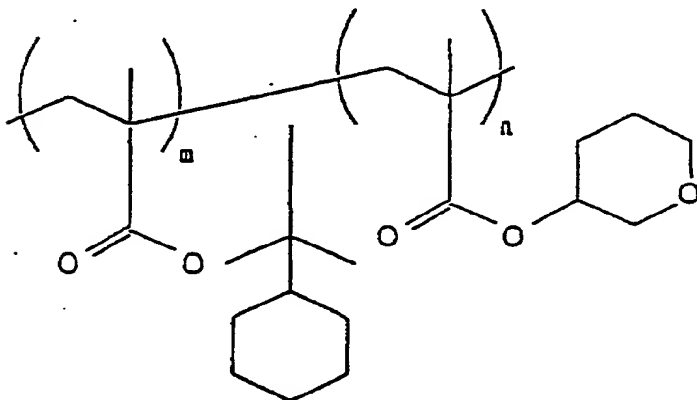


und ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 18 000 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster 0,50 μm L/S.

Beispiel 39

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

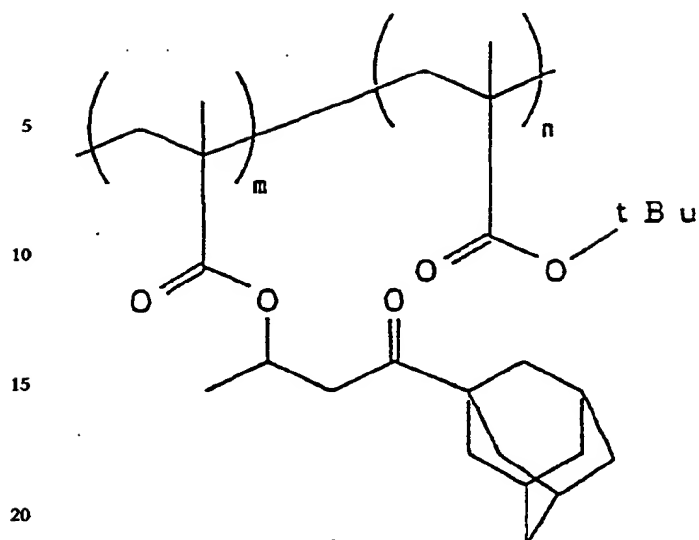


und ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 11 000 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster 0,50 μm L/S.

Beispiel 40

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

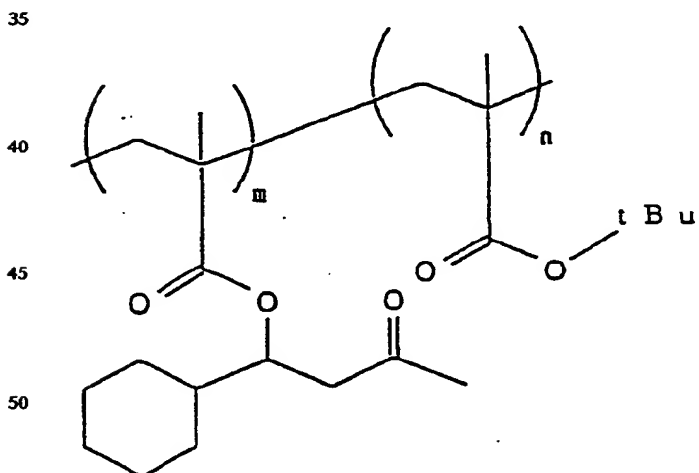


und ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 8000 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster 0,50 µm L/S.

Beispiel 41

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

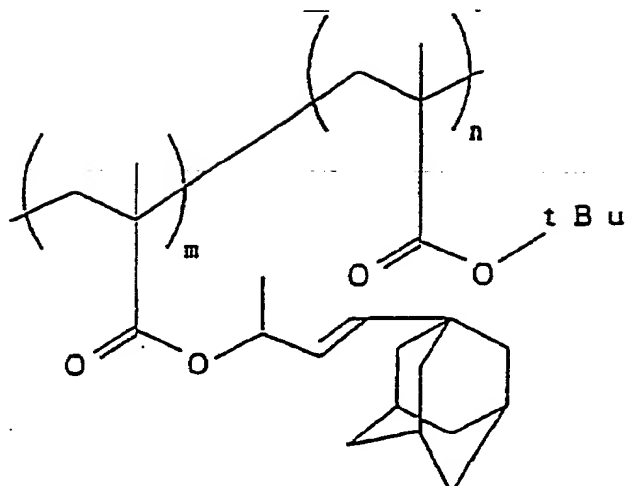


und ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 9000 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster 0,50 µm L/S.

Beispiel 42

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

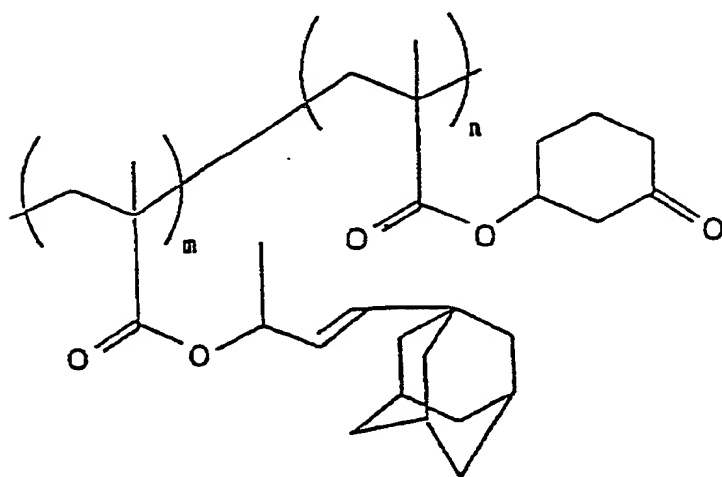


und ein Zusammensetzungsverhältnis ($m : n$) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (M_w) von 7800 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster $0,50 \mu\text{m L/S}$.

Beispiel 43

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

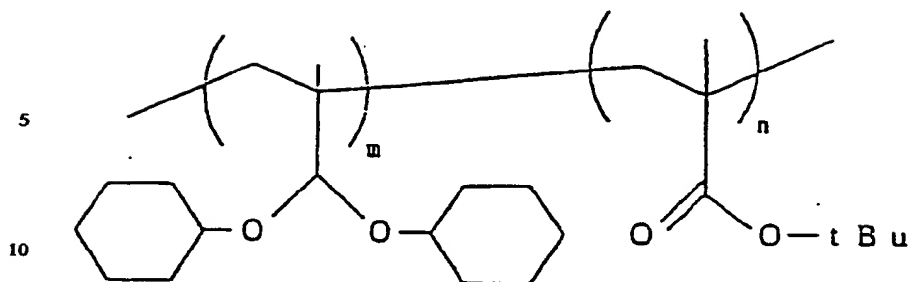


und ein Zusammensetzungsverhältnis ($m : n$) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (M_w) von 6500 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster $0,50 \mu\text{m L/S}$.

Beispiel 44

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:



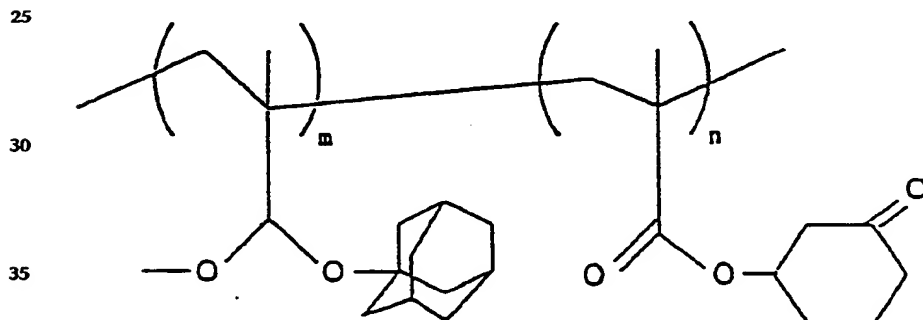
15 und ein Zusammensetzungsverhältnis ($m:n$) von 5:5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (M_w) von 16 000 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster $0,60 \mu\text{m L/S}$.

20

Beispiel 45

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:



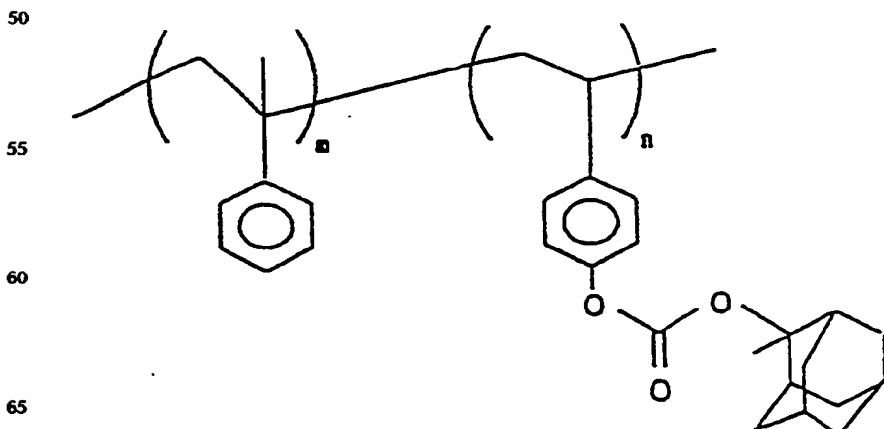
40 und ein Zusammensetzungsverhältnis ($m:n$) von 5:5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (M_w) von 12 500 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster $0,50 \mu\text{m L/S}$.

45

Beispiel 46

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:



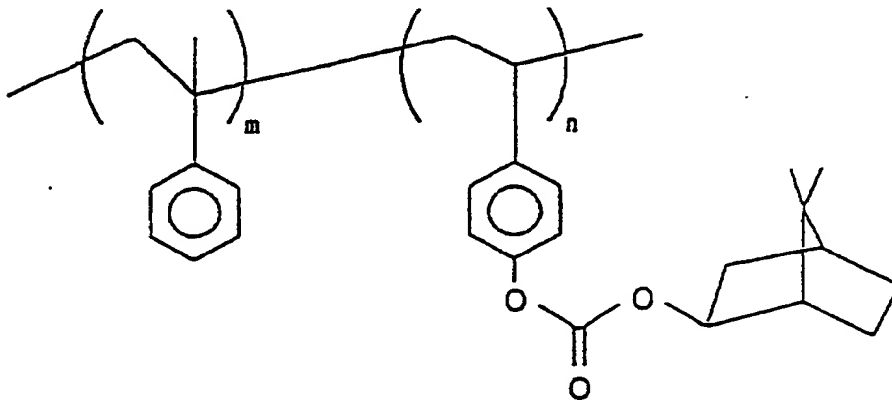
und ein Zusammensetzungsverhältnis ($m:n$) von 5:5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (M_w) von

18 000 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat, und als Belichtungssystem wurde ein Kontaktjustierer für den tiefen UV-Bereich anstelle des ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystems verwendet.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster 0,50 μm L/S.

Beispiel 47

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgend. Formel dargestellt wird:

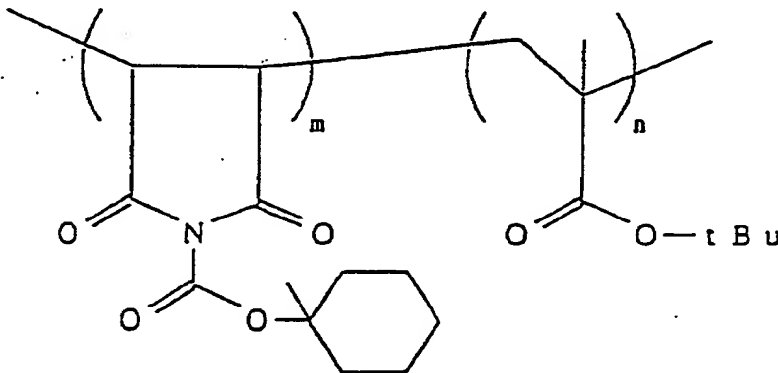


und ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (M_w) von 17 500 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat, und als Belichtungssystem wurde ein Kontaktjustierer für den tiefen UV-Bereich anstelle des ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystems verwendet.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster 0,55 μm L/S.

Beispiel 48

Das Verfahren von Beispiel 36 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel das Copolymer als das Resistmaterial durch das Copolymer ersetzt wurde, das durch die folgende Formel dargestellt wird:



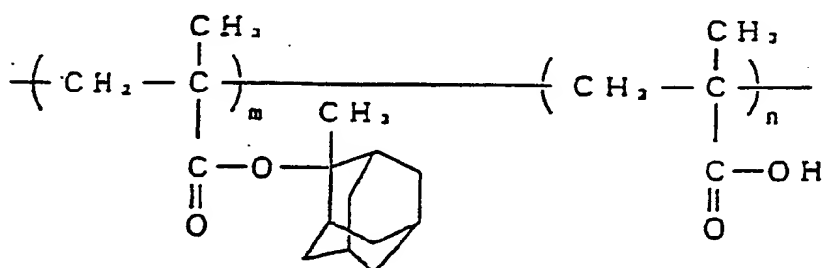
und ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 5 : 5 und ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (M_w) von 9500 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) hat.

Die positiven Resistmuster, die dem Muster der verwendeten Belichtungsmaske entsprechen, wurden so ohne Zerplatzen und Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug die Auflösung der Muster 0,60 μm L/S.

Beispiel 49

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylsäure in einem Verhältnis von 7 : 3 als Startmonomer wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vollendung der Polymerisation wurde

das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylsäure erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 7 : 3, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 8500 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,10.

Beispiel 50

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylsäure, das bei Beispiel 49 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Propylenglykol-Monomethyletheracetat (PGMEA) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden. Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 195 nm auf einem ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 0,118 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült.

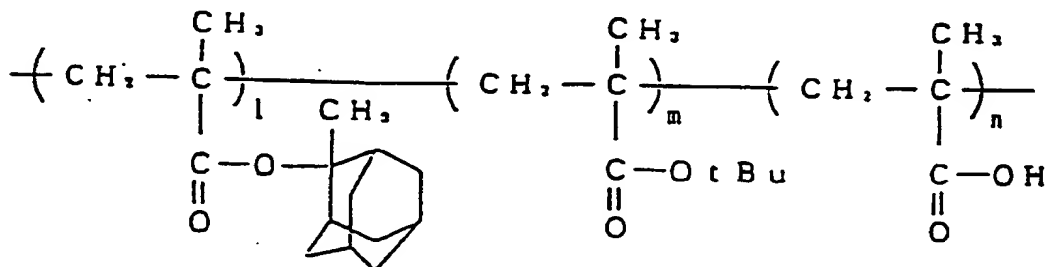
Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 21,5 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,175 µm L/S.

Beispiel 51

Das Verfahren von Beispiel 50 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel anstelle des ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystems ein KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) verwendet wurde, um ein Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm zu erzeugen. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 1,48 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,275 µm L/S.

Beispiel 52

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, t-Butylmethacrylat und Methacrylsäure in einem Verhältnis von 8 : 7 : 5 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, t-Butylmethacrylat und Methacrylsäure erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (l : m : n) von 50 : 29 : 21, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 7800 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,20.

Beispiel 53

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, t-Butylmethacrylat und Methacrylsäure, das bei Beispiel 52 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Propylenglykol-Monomethyletheracetat (PGMEA) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 195 nm auf einem ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 0,118 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült.

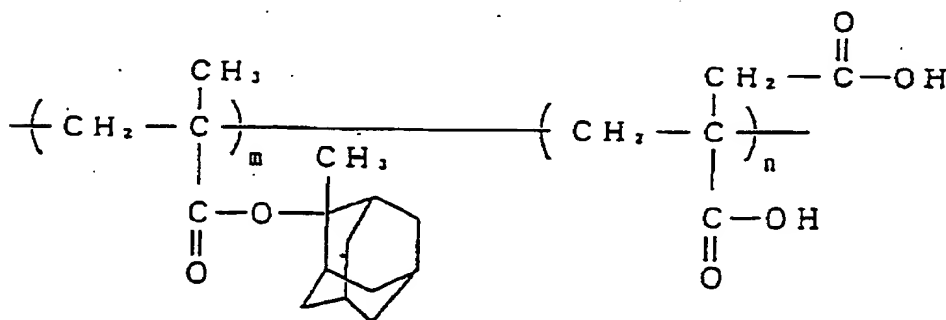
Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 1,4 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,170 µm L/S.

Beispiel 54

Das Verfahren von Beispiel 53 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel anstelle des ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystems ein KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) verwendet wurde, um ein Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm zu erzeugen. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 14,4 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,250 µm L/S.

Beispiel 55

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Itaconsäure in einem Verhältnis von 9 : 1 als Startmonomere wurden in einen 20 Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Itaconsäure erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 88 : 12, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 6700 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,18.

Beispiel 56

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Itaconsäure, das bei Beispiel 55 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethyllactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 195 nm auf in m ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 0,118 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült.

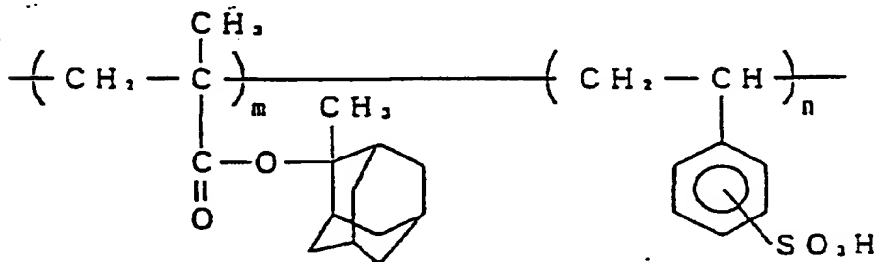
Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 2,8 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,175 µm L/S.

Beispiel 57

Das Verfahren von Beispiel 56 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel anstelle des ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystems ein KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) verwendet wurde, um ein Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm zu erzeugen. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 25,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,275 µm L/S.

Beispiel 58

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylbenzensäure in einem Verhältnis von 8 : 2 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylbenzensäure erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 76 : 24, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 6400 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,42.

Beispiel 59

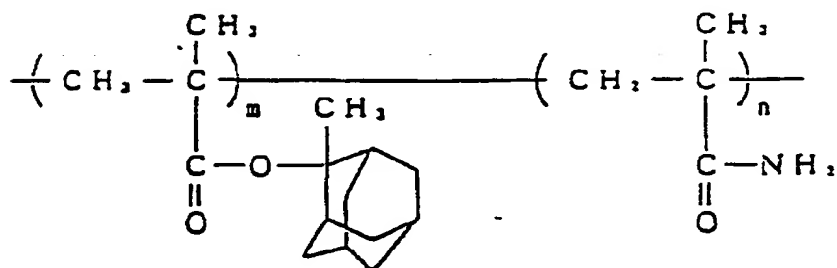
Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylbenzensäure, das bei Beispiel 58 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethylactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 0,236 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 12,4 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,250 µm L/S.

Beispiel 60

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylamid in einem Verhältnis von 7 : 3 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vollendung der Polymerisation wurde

das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylamid erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 75 : 25, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 7600 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,13.

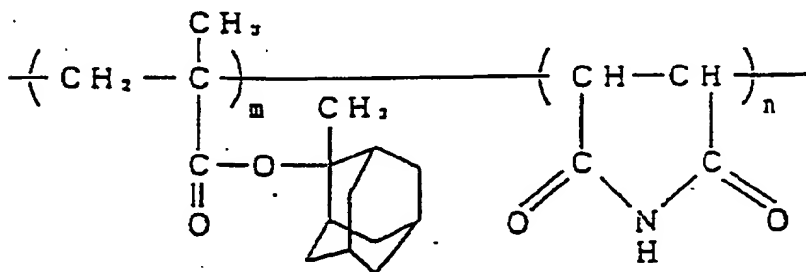
Beispiel 61

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylamid, das bei Beispiel 60 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethylactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 560 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wässrigen Lösung aus 0,236 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 24,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,275 µm L/S.

Beispiel 62

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Maleimid in einem Verhältnis von 7 : 3 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vervollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Maleimid erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 71 : 29, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 8200 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,55.

Beispiel 63

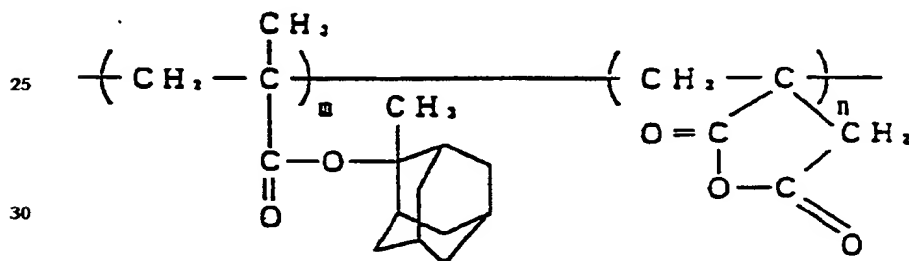
Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Maleimid, das bei Beispiel 62 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethylactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000

U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 0,236 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 30,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,275 µm L/S.

Beispiel 64

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und wasserfreie Itaconsäure in einem Verhältnis von 8 : 2 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und wasserfreier Itaconsäure erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 72 : 28, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 8700 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,31.

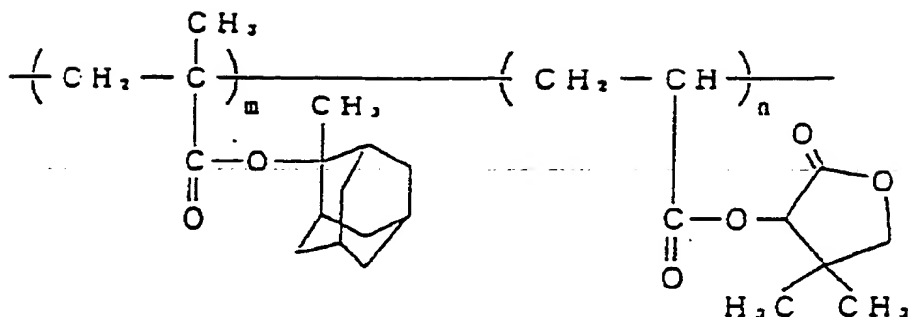
Beispiel 65

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und wasserfreier Itaconsäure, das bei Beispiel 64 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethyllactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 0,118 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 26,1 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,275 µm L/S.

Beispiel 66

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und α-Acrylsäure-(R)-(+)-β, β-Dimethyl-γ-Butyrolacton in einem Verhältnis von 7 : 3 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und α-Acrylsäure-(R)-(+)-β, β-Dimethyl-γ-Butyrolacton erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 74 : 26, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 6200 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,25.

Beispiel 67

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und α-Acrylsäure-(R)-(+)-β, β-Dimethyl-γ-Butyrolacton, das bei Beispiel 66 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethylactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

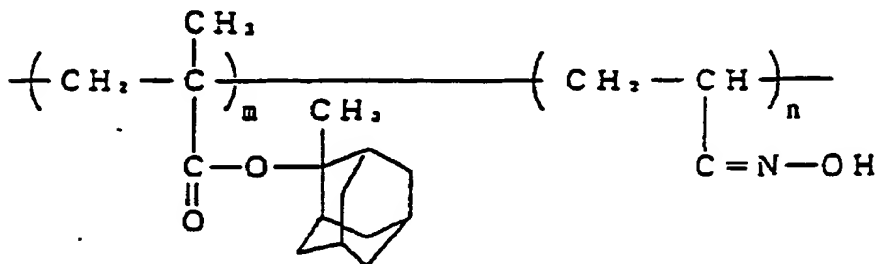
Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 193 nm auf einem ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 1,9 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,170 µm L/S.

Beispiel 68

Das Verfahren von Beispiel 67 wurde mit der Voraussetzung wiederholt, daß bei diesem Beispiel anstelle des ArF-Exzimerlaser-Belichtungssystems ein KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) verwendet wurde, um ein Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm zu erzeugen. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 15,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,250 µm L/S.

Beispiel 69

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylhydroxyloxim in einem Verhältnis von 4 : 6 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vervollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylhydroxyloxim erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 66 : 44, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 6200 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn)

von 2,08.

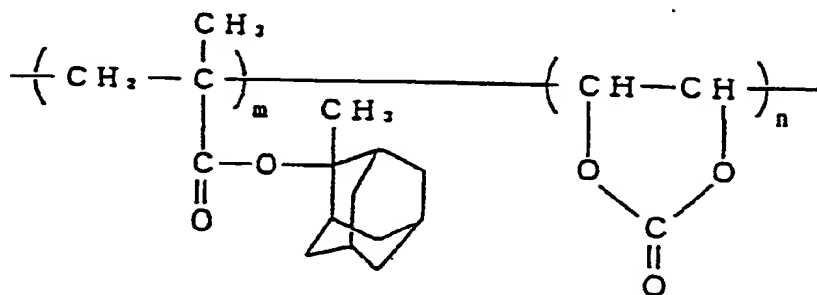
Beispiel 70

5 Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylhydroxyloxim, das bei Beispiel 69 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethylactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

10 Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 34,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,275 µm L/S.

Beispiel 71

20 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylcarbonat in einem Verhältnis von 1 : 9 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylcarbonat erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



45 Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 82 : 18, ein Gewichtsmittel-molekulargewicht (Mw) von 9300 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 1,99.

Beispiel 72

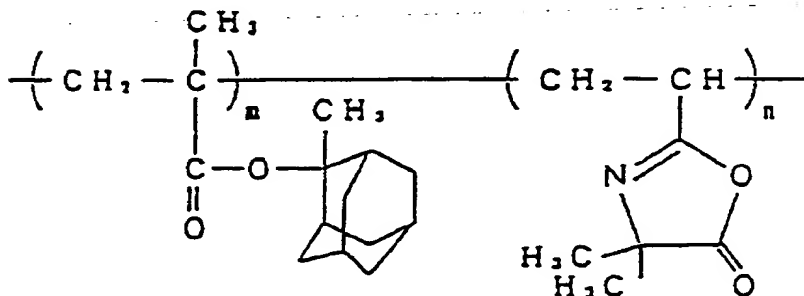
50 Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylcarbonat, das bei Beispiel 71 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethylactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

55 Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung aus 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 31,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,275 µm L/S.

Beispiel 73

65 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylazalacton in einem Verhältnis von 7 : 3 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter gegeben, um eine 1,4-Dioxanlösung herzustellen, die 1 Mol/l der

Monomere enthält. Nach dem Hinzufügen von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxanlösung wurden die Monomere 8 Stunden lang bei 80°C polymerisiert. Nach Vervollendung der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt unter Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Es wurde das Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylazalacton erhalten, das durch die folgende Formel dargestellt wird.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 71 : 29, ein Gewichtsmittelmolekulargewicht (Mw) von 10 200 (Polystyrol-Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 1,61.

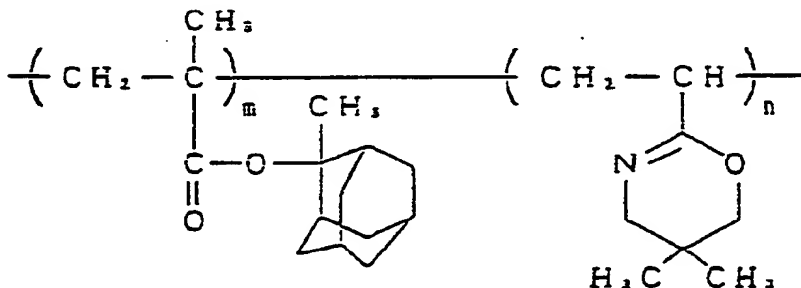
Beispiel 74

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als Fotosäurebildner (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde hinzugefügt zu dem Copolymer aus 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylazalacton, das bei Beispiel 73 hergestellt wurde, und das Gemisch wurde in Ethyllactat (EL) aufgelöst, um eine Resistlösung herzustellen. Ein Siliziumsubstrat, das mit HMDS behandelt worden ist, wurde mit der Resistlösung bei 2000 U/min schleuderbeschichtet und 60 Sekunden lang bei 120°C auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine Resistbeschichtung mit einer Dicke von 0,4 µm zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die Resistbeschichtung mit einem Muster von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm auf einem KrF-Exzimerlaser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) selektiv belichtet. Die belichtete Resistbeschichtung wurde dann 60 Sekunden lang einem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C unterzogen. Die nachgebackene Resistbeschichtung wurde mit einer wässrigen Lösung aus 0,118 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 60 Sekunden lang entwickelt und 30 Sekunden lang in gereinigtem Wasser gespült. Die positiven Resistmuster, die dem Muster des Laserlichtes als Belichtungsquelle entsprechen, wurden so ohne Abschälen der Muster von dem Substrat erhalten. Bei diesem Beispiel betrug eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 28,2 mJ/cm², und die Auflösung der Muster betrug 0,250 µm L/S.

Beispiel 75

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylloxazin in einem Verhältnis von 7 : 3 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt durch Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylloxazin, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird, wurde erhalten.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 70 : 30, ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw; ngl.: "weight average molecular weight") von 11 000 (Polystyrol Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 1,59.

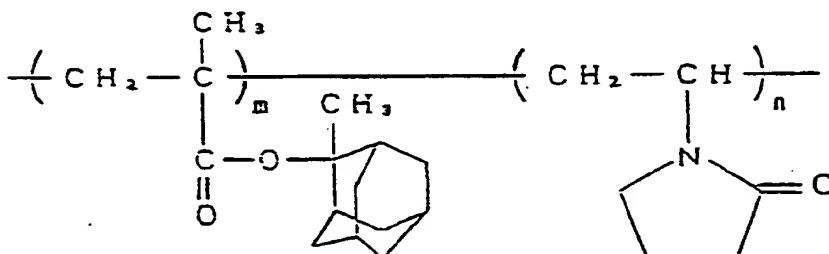
Beispiel 76

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylloxazin, das im Beispiel 75 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Ethyllaktat (EL) gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, und bei 120°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine 0,4 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die widerstandsfähige Beschichtung selektiv einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 248 nm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB; engl.: "post-exposure baking") bei 150°C für 60 Sekunden unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wässrigen Lösung von 0,118 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 27,5 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,250 µm L/S.

Beispiel 77

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylpyrrolidon in einem Verhältnis von 7 : 3 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol.-% 2,2'-Azobuttersäurenitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt durch Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylpyrrolidon, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird, wurde erhalten.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 68 : 32, ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw) von 9000 (Polystyrol Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 1,89.

Beispiel 78

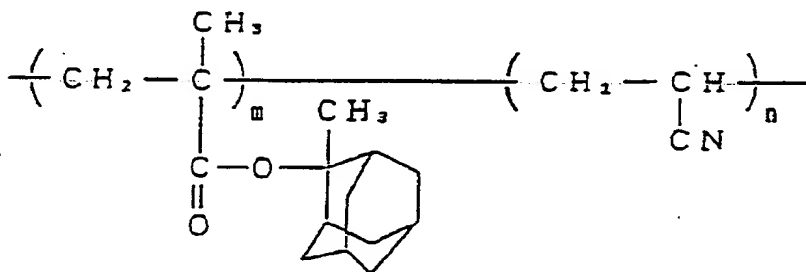
Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Vinylpyrrolidon, das im Beispiel 77 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Ethyllaktat (EL) gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, und bei 120°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine 0,4 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die widerstandsfähige Beschichtung selektiv einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 248 nm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C für 60 Sekunden unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wässrigen Lösung von 0,118 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 30,5 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,275 µm L/S.

Beispiel 79

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Acrylnitril in einem Verhältnis von 1 : 1 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol.-% 2,2'-Azobuttersäurenitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisa-

tionsprodukt durch Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Acrylnitril, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird, wurde erhalten.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 80 : 20, ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw) von 6000 (Polystyrol Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,35.

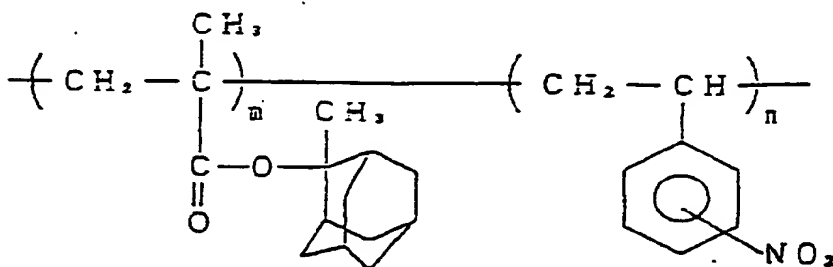
Beispiel 80

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Acrylnitril, das im Beispiel 79 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, und bei 120°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine 0,4 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die widerstandsfähige Beschichtung selektiv einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 248 nm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C für 60 Sekunden unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wässrigen Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 38,2 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,275 µm L/S.

Beispiel 81

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Nitrostyren in einem Verhältnis von 1 : 1 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt durch Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Nitrostyren, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird, wurde erhalten.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 74 : 26, ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw; engl.: "weight average molecular weight") von 14 000 (Polystyrol Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 1,79.

Beispiel 82

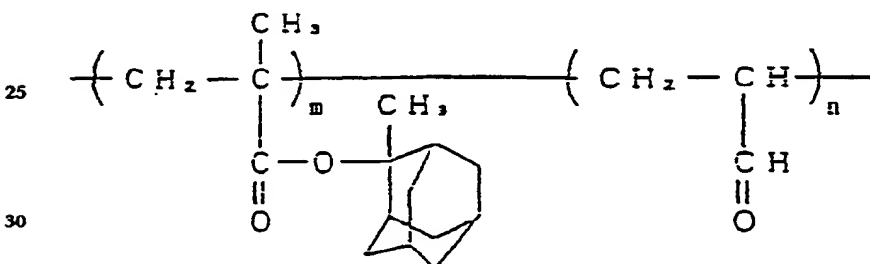
Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Nitrostyren, das im Beispiel 81 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-

Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, und bei 120°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine 0,4 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die widerstandsfähige Beschichtung selektiv einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 248 nm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB; engl.: "post-exposure baking") bei 150°C für 60 Sekunden unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wässrigen Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 37,5 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,275 µm L/S.

Beispiel 83

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Acrolein in einem Verhältnis von 1 : 1 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt durch Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Acrolein, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird, wurde erhalten.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 70 : 30, ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw) von 10 000 (Polystyrol Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 2,10.

Beispiel 84

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Acrolein, das im Beispiel 83 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, und bei 120°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine 0,4 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die widerstandsfähige Beschichtung selektiv einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 193 nm hat, auf einem ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C für 60 Sekunden unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wässrigen Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 1,4 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,170 µm L/S.

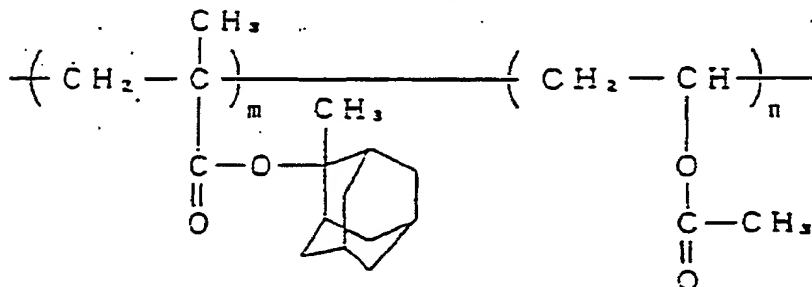
Beispiel 85

Der Vorgang von Beispiel 84 wurde mit der Maßnahme wiederholt, daß in diesem Beispiel anstelle des ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystems ein KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) verwendet wurde, um ein Muster aus Laserlicht zu erzeugen, das eine Wellenlänge von 248 nm hat. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 21,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,250 µm L/S.

Beispiel 86

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Essigsäurevinylester in einem Verhältnis von 7 : 3 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der

Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt durch Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Essigsäurevinylester, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird, wurde erhalten.



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (m : n) von 74 : 26, ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw) von 8200 (Polystyrol Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (Mw/Mn) von 1,82.

Beispiel 87

Triphenylsulfoniumtriflat (TPSSO₃CF₃) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Essigsäurevinylester, das im Beispiel 86 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, und bei 120°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine 0,4 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

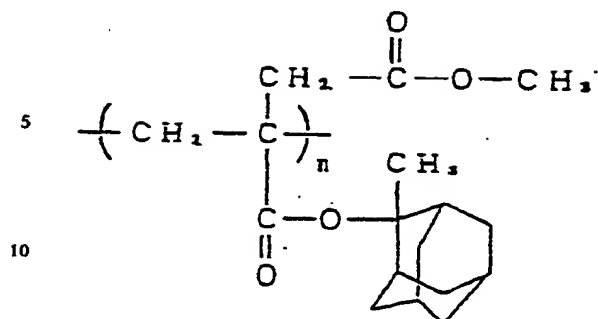
Nach dem Vorbacken wurde die widerstandsfähige Beschichtung selektiv einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 193 nm hat, auf einem ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C für 60 Sekunden unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 238 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 2,2 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,170 µm L/S.

Beispiel 88

Der Vorgang von Beispiel 87 wurde mit der Maßnahme wiederholt, daß in diesem Beispiel anstelle des ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystems ein KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) verwendet wurde, um ein Muster aus Laserlicht zu erzeugen, das eine Wellenlänge von 248 nm hat. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-dosis 22,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,250 µm L/S.

Beispiel 89

α-2-Methyl-2-Adamantyl-β-Methylitaconitsäure als ein Startmonomer wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l des Monomers enthält. Nach Zusatz von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurde das Monomer bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt durch Verwendung von Methanol als Fällungsmittel gereinigt. Das Polymer von α-2-Methyl-2-Adamantyl-β-Methylitaconitsäure, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird, wurde erhalten.



15 Das resultierende Polymer hatte ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (M_w ; engl.: "weight average molecular weight") von 18 000 (Polystyrol Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (M_w/M_n) von 1,66.

Beispiel 90

20 Triphenylsulfoniumtriflat ($\text{TPSSO}_3\text{CF}_3$) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Polymer von α -2-Methyl-2-Adamantyl- β -Methylitaconitsäure, das im Beispiel 89 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, und bei 120°C für 60 Sekunden auf einer heißen

25 Platte vorgebacken, um eine 0,4 μm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.
Nach dem Vorbacken wurde die widerstandsfähige Beschichtung selektiv einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 193 nm hat, auf einem ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB; engl.: "post-exposure baking") bei 150°C für 60 Sekunden unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-

35 dosis 2,0 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,175 μm L/S.

Beispiel 91

40 Der Vorgang von Beispiel 90 wurde mit der Maßnahme wiederholt, daß in diesem Beispiel anstelle des ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystems ein KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) verwendet wurde, um ein Muster aus Laserlicht zu erzeugen, das eine Wellenlänge von 248 nm hat. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungs-

45

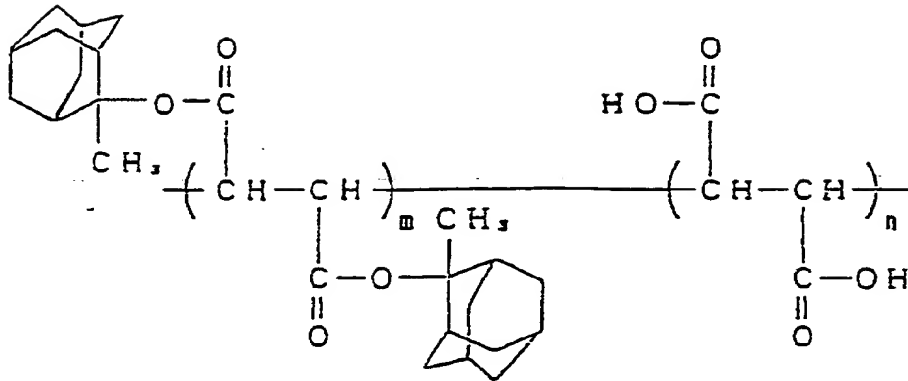
Beispiel 92

50 Bis-2-Methyl-2-Adamantyl-Fumarat und Fumarsäure in einem Molverhältnis von 9 : 1 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol-% 2,2'-Azobisobuttersäurenitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 8 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt durch Verwendung von n-Hexan als Fällungsmittel gereinigt. Das Copolymer von Bis-2-Methyl-2-Adamantyl-Fumarat und Fumarsäure, das durch die folgende Formel wiedergegeben wird, wurde erhalten.

55

60

65



Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis ($m : n$) von 95 : 5, ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (M_w) von 5100 (Polystyrol Standard-Äquivalent) und einen Polydispersionsgrad (M_w/M_n) von 2,84.

Beispiel 93

Triphenylsulfoniumtriflat ($\text{TPSSO}_3\text{CF}_3$) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 2 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von Bis-2-Methyl-2-Adamantyl-Fumarat und Fumarsäure, das im Beispiel 92 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, und bei 120°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte vorgebacken, um eine 0,4 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Nach dem Vorbacken wurde die widerstandsfähige Beschichtung selektiv einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 193 nm hat, auf einem ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C für 60 Sekunden unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,118 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungsdosis 2,8 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,180 µm L/S.

Beispiel 94

Der Vorgang von Beispiel 93 wurde mit der Maßnahme wiederholt, daß in diesem Beispiel anstelle des ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystems ein KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) verwendet wurde, um ein Muster aus Laserlicht zu erzeugen, das eine Wellenlänge von 248 nm hat. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. In diesem Beispiel war eine Schwellenenergie Eth der Belichtungsdosis 30,5 mJ/cm², und die Auflösung der Muster war 0,275 µm L/S.

Beispiel 95

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylsäure in einem Molverhältnis von 9 : 1 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 7 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die erhaltene Lösung wurde in eine große Menge Ethanol eingeleitet. Die gefällte Lösung wurde gefiltert, um das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylsäure mit einer Ausbeute von 44% zu erhalten. Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis ($m : n$) von 9 : 1 und ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (M_w) von 9600 (Polystyrol Standard-Äquivalent).

Beispiel 96

Triphenylsulfonium-Hexafluorantimonat (TPSSbF_6) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 5 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat und Methacrylsäure, das im Beispiel 95 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen, die eine Harzkonzentration von 15 Gew.-% hat. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, um eine 0,7 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Die widerstandsfähige Beschichtung wurde selektiv durch Maskierungseinrichtungen einem Muster aus La-

serlicht, das eine Wellenlänge von 248 nm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 150°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. Die widerstandsfähigen Muster von 0,25 µm L/S wurden bei einem Verhältnis von ungefähr 1 : 1 aufgelöst.

Ferner wurde die gemäß der oben angegebenen Weise erzeugte widerstandsfähige Beschichtung einem Lichtmuster von Löchern, von denen jedes einen Durchmesser vom 0,325 µm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper ausgesetzt. Die widerstandsfähigen Muster, die die Löcher des Durchmessers 0,325 µm haben, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden erhalten.

Beispiel 97

Der Vorgang von Beispiel 97 wurde mit der Maßnahme wiederholt, daß in diesem Beispiel die Menge von hinzugefügtem TPSSbF₄ von 5 Gew.-% auf 2 Gew.-% reduziert wurde, die Dicke der widerstandsfähigen Beschichtung von 0,7 µm auf 0,4 µm reduziert wurde, und anstelle des KrF-Excimer-Laser-Steppers ein ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) verwendet wurde. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. Die widerstandsfähigen Muster von 0,18 µm L/S wurden bei einem Verhältnis von ungefähr 1 : 1 aufgelöst.

Beispiel 98

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, t-Butylmethacrylsäure und Methacrylsäure in einem Molverhältnis von 40 : 35 : 25 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol.-% 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 7 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die erhaltene Lösung wurde in eine große Menge n-Hexan eingeleitet. Die gefällte Lösung wurde gefiltert, um das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, t-Butylmethacrylsäure und Methacrylsäure mit einer Ausbeute von 58% zu erhalten. Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (l : m : n) von 50 : 29 : 21 und ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw) von 12 000 (Polystyrol Standard-Äquivalent).

Beispiel 99

Triphenylsulfonium-Hexafluorantimonat (TPSSbF₄) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 5 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, t-Butylmethacrylsäure und Methacrylsäure, das im Beispiel 98 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen, die eine Harzkonzentration von 15 Gew.-% hat. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, um eine 0,7 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Die widerstandsfähige Beschichtung wurde selektiv durch Maskierungseinrichtungen einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 248 nm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB; engl.: "post-exposure baking") bei 130°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,17 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. Die widerstandsfähigen Muster von 0,25 µm L/S wurden bei einem Verhältnis von ungefähr 1 : 1 aufgelöst.

Ferner wurde die gemäß der oben angegebenen Weise erzeugte widerstandsfähige Beschichtung einem Lichtmuster von Löchern, von denen jedes einen Durchmesser vom 0,325 µm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper ausgesetzt. Die widerstandsfähigen Muster, die die Löcher des Durchmessers 0,325 µm haben, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden erhalten.

Beispiel 100

Der Vorgang von Beispiel 99 wurde mit der Maßnahme wiederholt, daß in diesem Beispiel die Menge von hinzugefügtem TPSSbF₄ von 5 Gew.-% auf 2 Gew.-% reduziert wurde und anstelle des KrF-Excimer-Laser-Steppers ein ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) verwendet wurde. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. Die widerstandsfähigen Muster von 0,19 µm L/S wurden bei einem Verhältnis von ungefähr 1 : 1 aufgelöst.

Beispiel 101

2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, 3-Oxocyclohexylmethacrylat und Methacrylsäure in einem Molverhältnis von 50 : 35 : 15 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 7 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die erhaltene Lösung wurde in eine große Menge der gemischten Lösung (10 : 1) von Methanol und Wasser eingeleitet. Die gefällte Lösung wurde gefiltert, um das Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, 3-Oxocyclohexylmethacrylat und Methacrylsäure mit einer Ausbeute von 43% zu erhalten. Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (l : m : n) von 50 : 35 : 15 und ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw) von 11 000 (Polystyrol Standard-Äquivalent).

Beispiel 102

Triphenylsulfonium-Hexafluorantimonat (TPSSbF₄) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 5 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methyl-2-Adamantyl-Methacrylat, 3-Oxocyclohexylmethacrylat und Methacrylsäure, das im Beispiel 101 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen, die eine Harzkonzentration von 15 Gew.-% hat. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, um eine 0,7 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Die widerstandsfähige Beschichtung wurde selektiv durch Maskierungseinrichtungen einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 248 nm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 130°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,17 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. Die widerstandsfähigen Muster von 0,25 µm L/S wurden bei einem Verhältnis von ungefähr 1 : 1 aufgelöst.

Ferner wurde die gemäß der oben angegebenen Weise erzeugte widerstandsfähige Beschichtung einem Lichtmuster von Löchern, von denen jedes einen Durchmesser von 0,325 µm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper ausgesetzt. Die widerstandsfähigen Muster, die die Löcher des Durchmessers 0,325 µm haben, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden erhalten.

Beispiel 103

Der Vorgang von Beispiel 102 wurde mit der Maßnahme wiederholt, daß in diesem Beispiel anstelle des KrF-Excimer-Laser-Steppers ein ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) verwendet wurde. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. Die widerstandsfähigen Muster von 0,19 µm L/S wurden bei einem Verhältnis von ungefähr 1 : 1 aufgelöst.

Beispiel 104

2-Methylcyclohexylmethacrylat, t-Butylmethacrylat und Methacrylsäure in einem Molverhältnis von 40 : 35 : 25 als Startmonomere wurden in einen Polymerisationsbehälter geladen, um eine 1,4-Dioxan-Lösung herzustellen, die 1 Mol/l der Monomere enthält. Nach Zusatz von 20 Mol-% 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril (AIBN) zu der 1,4-Dioxan-Lösung wurden die Monomere bei 80°C für 7 Stunden polymerisiert. Nach Abschluß der Polymerisation wurde das Polymerisationsprodukt in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die erhaltene Lösung wurde in eine große Menge n-Hexan eingeleitet. Die gefällte Lösung wurde gefiltert, um das Copolymer von 2-Methylcyclohexylmethacrylat, t-Butylmethacrylat und Methacrylsäure mit einer Ausbeute von 63% zu erhalten. Das resultierende Copolymer hatte ein Zusammensetzungsverhältnis (l : m : n) von 50 : 29 : 21 und ein gewogenes mittleres Molekulargewicht (Mw) von 21 000 (Polystyrol Standard-Äquivalent).

Beispiel 105

Triphenylsulfonium-Hexafluorantimonat (TPSSbF₄) als ein Photosäuregenerator (PAG) in einer Menge von 5 Gew.-% hinsichtlich des Copolymers wurde dem Copolymer von 2-Methylcyclohexylmethacrylat, t-Butylmethacrylat und Methacrylsäure, das im Beispiel 104 vorbereitet wurde, hinzugefügt, und die Mischung wurde in Cyclohexanon gelöst, um eine widerstandsfähige Lösung herzustellen, die eine Harzkonzentration von 15 Gew.-% hat. Die widerstandsfähige Lösung wurde bei 2000 UpM auf einem Silizium-Substrat schleuderbeschichtet, das mit HMDS behandelt wurde, um eine 0,7 µm dicke widerstandsfähige Beschichtung zu bilden.

Die widerstandsfähige Beschichtung wurde selektiv durch Maskierungseinrichtungen einem Muster aus Laserlicht, das eine Wellenlänge von 248 nm hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper (Nikon, NA = 0,45) ausgesetzt. Die belichtete widerstandsfähige Beschichtung wurde dann dem Nachbelichtungsbacken (PEB) bei 130°C für 60 Sekunden auf einer heißen Platte unterzogen. Die nachgebackene widerstandsfähige Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,17 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) für 60 Sekunden

entwickelt und für 30 Sekunden in einem gereinigten Wasser gespült. Die positiven widerstandsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. Die widerstandsfähigen Muster von $0,25\text{ }\mu\text{m}$ L/S wurden bei einem Verhältnis von ungefähr 1 : 1 aufgelöst.

- 5 Ferner wurde die gemäß der oben angegebenen Weise erzeugte widerstandsfähige Beschichtung einem Lichtmuster von Löchern, von denen jedes einen Durchmesser vom $0,325\text{ }\mu\text{m}$ hat, auf einem KrF-Excimer-Laser-Stepper ausgesetzt. Die widerstandsfähigen Muster, die die Löcher des Durchmessers $0,325\text{ }\mu\text{m}$ haben, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden erhalten.

10

Beispiel 106

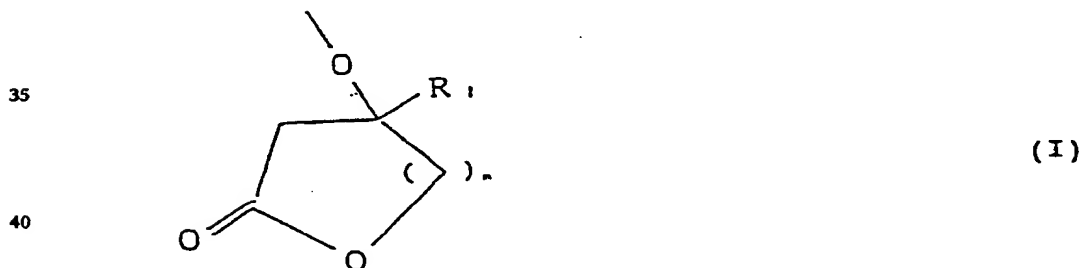
- Der Vorgang von Beispiel 105 wurde mit der Maßnahme wiederholt, daß in diesem Beispiel die Menge von hinzugefügten TPSSbF_4 von 5 Gew.-% auf 2 Gew.-% reduziert wurde und anstelle des KrF-Excimer-Laser-Steppers ein ArF-Excimer-Laser-Belichtungssystem (Nikon, NA = 0,55) verwendet wurde. Die positiven wider-
- 15 standsfähigen Muster, die dem Muster des Laserlichts als eine Belichtungsquelle entsprechen, wurden somit ohne Abblättern der Muster von dem Substrat erhalten. Die widerstandsfähigen Muster von $0,19\text{ }\mu\text{m}$ L/S wurden bei einem Verhältnis von ungefähr 1 : 1 aufgelöst.

Patentansprüche

20

1. Alkali-entwickelbare, chemisch verstärkte Resist-Zusammensetzung zur Ausbildung von Resist-Mustern, mit:

- I. einer alkali-unlöslichen, einen Film bildenden Verbindung mit einer strukturellen Einheit, die ein geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, wobei in dieser Einheit ein schützender Anteil der geschütz-
- 25 ten alkali-löslichen Gruppe bei Wirkung einer Säure abgespalten wird, die von einem Photosäure-Generator erzeugt wird, der in Kombination mit der Verbindung verwendet wird, wodurch ein schützender Anteil aus der alkali-löslichen Gruppe freigesetzt wird und die genannte Verbindung in eine alkali-lösliche umgewandelt wird, wobei die alkali-lösliche Gruppe mit dem schützenden Anteil geschützt ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, welche besteht aus:
- 30 einem Lactonanteil (A), der durch die folgende Formel (I) wiedergegeben ist:



- worin R_1 eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette gemäß einer Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wiedergibt, und
- 45 n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet; und
- einem alizyklischen Kohlenwasserstoff oder einem eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe enthaltenden Anteil (B), der durch irgendeine der folgenden Formeln (II) bis (VII) wiedergegeben ist:

50

Formel (II)

formula (II)

55



60

- worin R_1 die oben definierte Bedeutung hat, und
- 65 Z Atom wiedergibt, die zur Vervollständigung der alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppe zusammen mit einem Kohlenstoffatom erforderlich sind, an welches das genannte R_1 gebunden ist;

Formel (III)



worin

R_{11} die gleiche Bedeutung oder eine verschiedene haben kann und jedes R_{11} eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette gemäß einer Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe wiedergibt, mit der Maßgabe, daß wenigstens eines der R_{11} eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist;

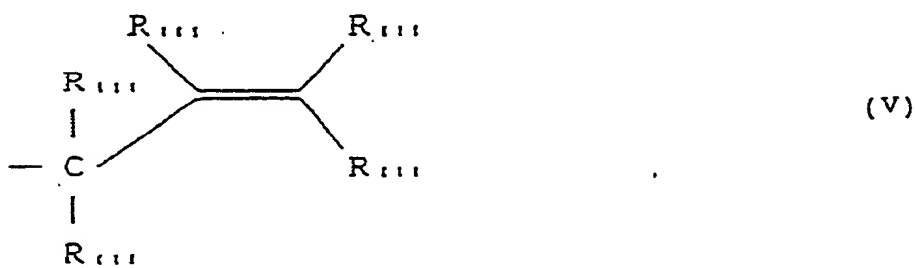
Formel (IV)



worin

R_{11} die oben angegebene Bedeutung hat;

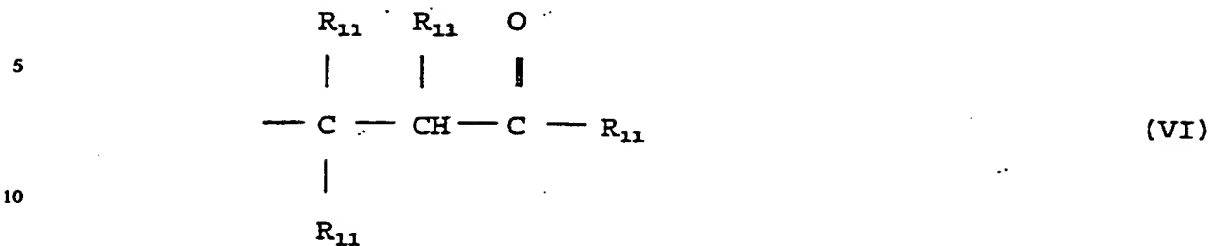
Formel (V)



worin

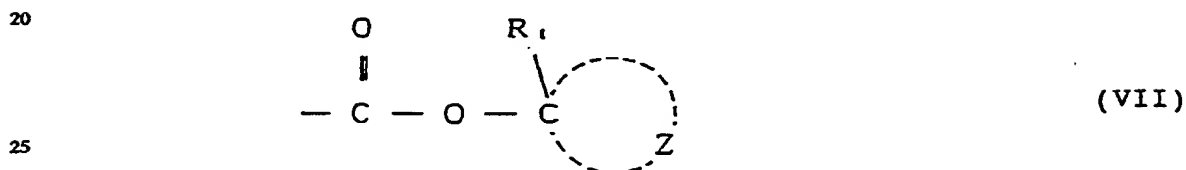
R_{111} die gleiche Bedeutung oder eine verschiedene haben kann und wobei jedes R_{111} ein Proton, eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette gemäß einer Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe wiedergibt, mit der Maßgabe, daß wenigstens eines der R_{111} eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist und in der obigen Formel wenigstens eines von zwei R_{111} eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette einer Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist;

Formel (VI)



15 worin
 R_{11} die oben angeführte Bedeutung hat; und

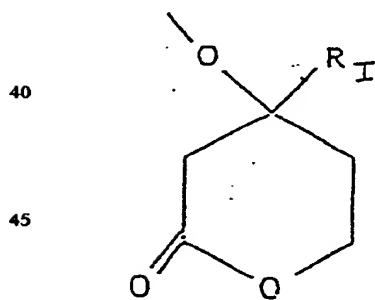
Formel (VII)



30 worin
 R_1 und Z die oben angeführte Bedeutung haben; und

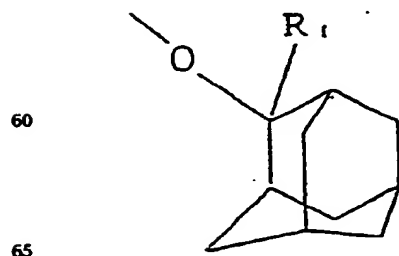
II. einem Photosäure-Generator, der bei Belichtung mit einer mustererzeugenden Strahlung zerlegt werden kann, um dadurch eine Säure zu erzeugen, die das Abspalten des genannten schützenden Anteils verursachen kann.

2. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der der Lactonanteil (A) gleich ist (\pm)-Mevalonlacton, welches durch die folgende Formel wiedergegeben ist:



50 worin
 R_I die oben angegebene Bedeutung hat.

3. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der der alizyklische Kohlenwasserstoff oder die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe enthaltende Anteil (B) gleich ist 2-Alkyl-2-adamantyl, welches durch die folgende Formel wiedergegeben ist:



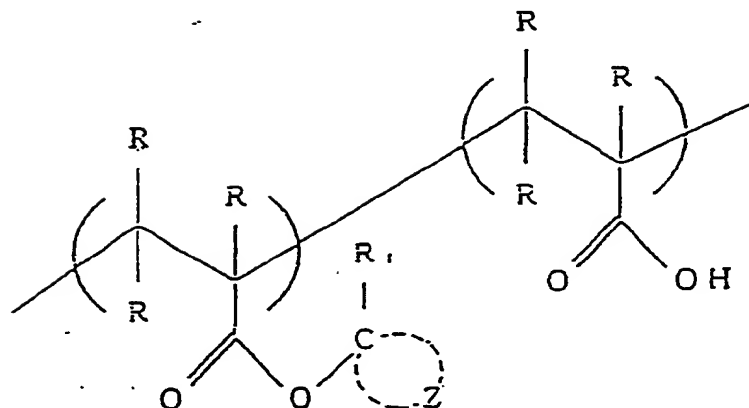
worin
 R_I die oben angegebene Bedeutung hat.

4. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die alkali-lösliche Gruppe ein Glied darstellt, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Carboxylsäuregruppe, Sulfonsäuregruppe, Amidgruppe, Imidgruppe, Phenolgruppe, Thiolgruppe, Azalactongruppe und Hydroxyoximgruppe besteht.
5. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe des alizyklischen Kohlenwasserstoffs oder alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppe enthaltenden Anteils (B) eine oder mehrere Ringstrukturen oder verdichtete Ringe enthält.
6. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe des alizyklischen Kohlenwasserstoffs oder alizyklischen Kohlenwasserstoffgruppe enthaltenden Anteils (B) ein Glied ist, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus:
- (1) Adamantan und Derivate davon;
 - (2) Norboran und Derivate davon;
 - (3) Perhydroanthracen und Derivate davon;
 - (4) Perhydronaphthalen und Derivate davon;
 - (5) Trizyklo[5.2.1.0^{2,6}]decan und Derivate davon;
 - (6) Bicyklohexan und Derivate davon;
 - (7) Spiro[4.4]nonan und Derivate davon;
 - (8) Spiro[4.5]decan und Derivate davon; und
 - (9) Byzyklo[2.2.2]octan und Derivate davon.
7. Resist-Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die den Film bildende Verbindung ein Polymer oder ein Copolymer ist, welches die genannte strukturelle Einheit als sich wiederholende Einheit enthält.
8. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 7, bei der die sich wiederholende Einheit des Polymers oder Copolymers ein Glied ist, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus (Meth)acrylsäureester und Derivate davon, Itaconsäureester und Derivate davon, Fumarsäureester und Derivate davon, Vinylphenole und Derivate davon, N-substituierte Maleimide und Derivate davon, Styrensubstituenten und Derivate davon als auch monomere Einheiten, die zwei oder mehr oder polyzyklische zykoaliphatische Kohlenwasserstoffanteile enthalten.
9. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 7, bei der die den Film bildende Verbindung ein Copolymer ist, welches die sich wiederholende Einheit als die erste sich wiederholende Einheit enthält und wobei die sich wiederholenden Einheiten des Copolymers, die verschieden sind von der ersten sich wiederholenden Einheit, eine sich wiederholende Einheit enthalten, die eine ungeschützte alkali-lösliche Gruppe in einer Seitenkette derselben und/oder eine sich wiederholende Einheit enthält, die in einer Seitenkette derselben eine zusätzliche geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, die bei Einwirkung der von dem Photosäure-Generator erzeugten Säure abgespalten wird.
10. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 9, bei der die ungeschützte alkali-lösliche Gruppe ein Glied ist, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus einer Carboxylsäuregruppe, Sulfonsäuregruppe, Amidgruppe, Imidgruppe, Phenolgruppe, Säureanhydridgruppe, Thiolgruppe, Lactonsäureestergruppe, Azalactongruppe, Carbonatgruppe, Oxazongruppe, Pyrolidongruppe und Hydroxyoximgruppe.
11. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 10, bei der das Copolymer die strukturelle Einheit aufweist, welche durch die folgende Formel (XXIV), (XXV) oder XXVI) wiedergegeben ist:

5

10

15



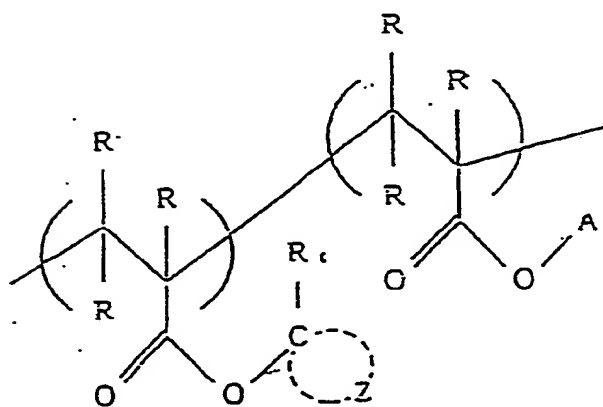
(XXIV)

20

25

30

35

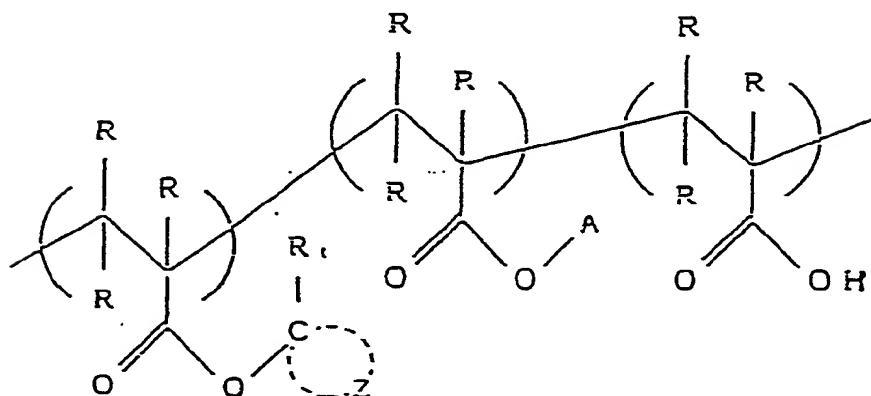


(XXV)

40

45

50



(XXVI)

55

60

65

worin

R gleich sein kann oder verschiedenen sein kann und jedes R ein Wasserstoff, Halogen oder eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette gemäß einer Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wiedergibt,

A einen geschützten Anteil wiedergibt, der bei Wirkung einer Säure freigesetzt werden kann, und

R₁ und Z jeweils die oben angegebene Bedeutung haben.

12. Resist-Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die den Film bildende Verbindung eine nicht-polymere Verbindung ist, die in Kombination mit einem oder mehreren alkali-löslichen Polymer(en) oder Copolymer(en) verwendet wird.

13. Resist-Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, die einen Lichtdurchlaßgrad von wenigstens 30% aufweist, wenn die Messung durch eine 1 µm dicke Beschichtung der Resist-Zusammensetzung auf einem Quarzsubstrat bei einer Wellenlänge von 180 bis 300 nm in dem tiefen Ultraviolettbereich in der B-Lichtstrahlung erfolgt.

14. Resist-Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, die als eine Resist-Lösung in

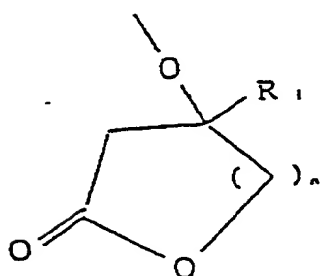
wenigstens einem Lösungsmittel vorgesehen ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Ethyl-lactat, Methylamylketon, Methyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Propylenglykoldimethylacetat, Diacetoalkohol, Zyklohexanon und Ethylpyruvicat.

15. Resist-Zusammensetzung nach Anspruch 14, bei der die Resist-Lösung ferner wenigstens eine Hilfs-Lösungsmittel aufweist, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Butylacetat, γ -Butyrolacton und Propylenglykoldimethylether.

16. Verfahren zur Herstellung von Resist-Mustern, mit den folgenden Schritten:

Aufschichten einer chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung auf ein herzustellendes Substrat, um darauf eine Resist-Beschichtung auszubilden, wobei die Resist-Zusammensetzung folgendes enthält:

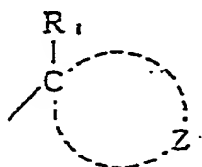
I. eine alkali-unlösliche, einen Film bildende Verbindung, die eine strukturelle Einheit aufweist, welche eine geschützte alkali-lösliche Gruppe enthält, in welcher Einheit ein geschützter Anteil der geschützten alkali-löslichen Gruppe bei Einwirkung einer Säure abgespalten wird, die von einem Photosäure-Generator erzeugt wird, der in Kombination mit der Verbindung verwendet wird, um dadurch einen schützenden Anteil aus der alkali-löslichen Gruppe freizusetzen und die Verbindung in eine alkali-lösliche umzuwandeln, wobei die alkali-lösliche Gruppe mit dem schützenden Anteil geschützt ist, welcher aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus:
einem Lactonanteil (A), der durch die folgende Formel (I) wiedergegeben ist:



(I)

worin R_1 eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette gemäß einer Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wiedergibt, und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 wiedergibt; und einem alicyclischen Kohlenwasserstoff oder einem alicyclischen Kohlenwasserstoffgruppe enthaltenden Anteil (B), der durch irgendeine der folgenden Formeln (II) bis (VII) wiedergegeben ist:

Formel (II)



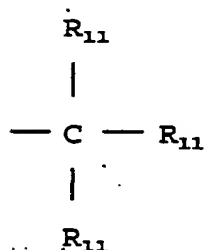
(II)

worin

R_1 die oben definierte Bedeutung hat, und

Z Atome wiedergibt, die erforderlich sind, um eine alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe zusammen mit einem Kohlenstoffatom zu vervollständigen, an welches das genannte R_1 gebunden ist;

Formel (III)



(III)

worin

R_{11} das gleich oder verschieden sein kann und jedes eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette gemäß einer Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe wiedergibt, mit der Maßgabe, daß wenigstens eines der R_{11} eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist;

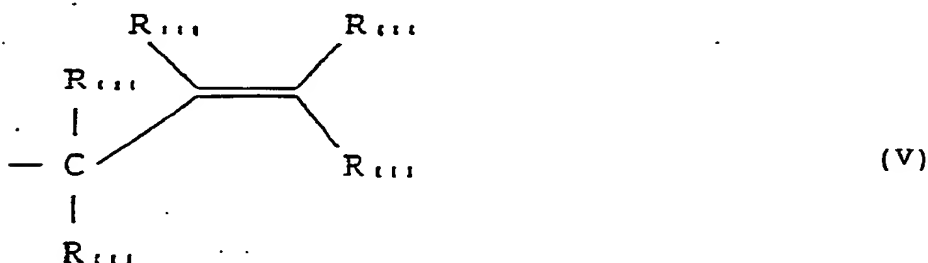
Formel (IV)



worin

R_{11} die oben angegebene Bedeutung hat;

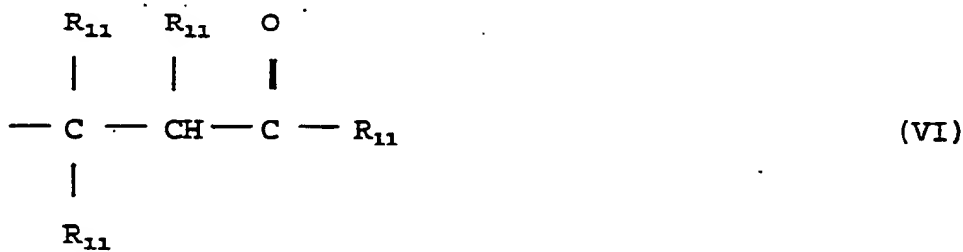
Formel (V)



worin

R_{111} das gleiche sein kann oder verschieden sein kann und jedes ein Proton, eine substituierte oder nichtsubstituierte gerade Kette oder verzweigte Kette gemäß einer Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe wiedergibt, mit der Maßgabe, daß wenigstens eines der R_{111} eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist und in der oben aufgeführten Formel (V) wenigstens eines von zwei R_{111} eine substituierte oder nicht-substituierte gerade Kette oder verzweigte Kette gemäß einer Alkylgruppe von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine alizyklische Kohlenwasserstoffgruppe ist;

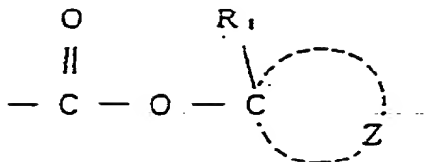
Formel (VI)



worin

R_{11} die oben angeführte Bedeutung hat; und

Formel (VII)



worin

R₁ und Z die oben angegebene Bedeutung haben; und

II. einen Photosäure-Generator, der bei Belichtung mit einer mustererzeugenden Strahlung zerlegt werden kann, um dadurch eine Säure zu erzeugen, die eine Abspaltung des schützenden Anteils bewirken kann;

selektives Belichten der Resist-Beschichtung mit einer ein Muster erzeugenden Strahlung, die das Erzeugen einer Säure aus dem Photosäure-Generator bewirken kann;

Erhitzen der belichteten Resist-Beschichtung auf eine Temperatur, bei der die Abspaltung des schützenden Anteils induziert wird; und

Entwickeln der erhitzten Resist-Beschichtung mit einem Alkalientwickler.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem bei der Ausbildung der Resist-Beschichtung die genannte Resist-Zusammensetzung aus einer Resist-Lösung derselben in wenigstens einem Lösungsmittel aufgetragen wird, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Ethyllactat, Methylamylketon, Methyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Propylenglykoldimethyletheracetat, Zyklohexan, Zyklohexanon und Dicyklohexanon.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem die Resist-Lösung ferner wenigstens ein Hilfs-Lösungsmittel enthält, welches aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Butylacetat, γ -Butyllacton und Propylenglycolmethylether.

19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 bis 18, welches den weiteren Schritt umfaßt gemäß einem Aufheizen der Resist-Beschichtung vor der Belichtung derselben mit der das Muster erzeugenden Strahlung.

20. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 bis 19, welches die folgenden Schritte aufweist: Schleuderbeschichten der Resist-Zusammensetzung aus einer Lösung derselben in einem organischen Lösungsmittel auf das Substrat, um eine Resist-Beschichtung mit einer Dicke von 0,1 bis 200 μm auszubilden;

Vor-Ofentrocknen der Resist-Beschichtung bei 60 bis 160°C für 60 bis 180 Sekunden;

selektives Belichten der vor-ofengetrockneten Resist-Beschichtung mit einer ein Muster erzeugenden Strahlung von einem Excimer-Laser oder einer tiefen Ultraviolettstrahlenquelle;

nach der Belichtung erfolgendes Ofentrocknen der belichteten Resist-Beschichtung bei 60 bis 150°C für 60 bis 120 Sekunden; und

Entwickeln der ofengetrockneten Resist-Beschichtung mit einem alkalischen Entwickler, um dadurch positive Resist-Muster auszubilden.

- Leerseite -